

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS, fortgesetzt von RICHARD LORENZ

Unter Mitwirkung von

A. BENRATH-Aachen, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen, W. EITEL-Berlin-Dahlem, FRANZ FISCHER-Mülheim-Ruhr, F. FOERSTER-Dresden, F. A. GOOCH-New Haven, Connecticut (U. S. A.), F. HABER-Berlin-Dahlem, G. VON HEVESY-Freiburg i. B., K. A. HOFMANN-Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, F. M. JAEGER-Groningen, E. JANECKE-Heidelberg, A. KLEMENC-Wien, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-München, F. MYLIUS-Berlin-Charlottenburg, W. NERNST-Berlin, FR. PANETH-Königsberg i. Pr., P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK-Münster i. W., A. SIEVERTS-Jena, A. STOCK-Karlsruhe i. B., A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Heidelberg, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG-Danzig-Langfuhr, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt

herausgegeben von

G. Tammann
Göttingen

und

Wilhelm Biltz
Hannover und Göttingen



LEIPZIG - VERLAG VON LEOPOLD VOSS

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von verschiedenem Umfang. 4 Hefte bilden stets einen Band. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 20.—

Porto: Inland Rm. —.60, Ausland Rm. —.80

Ausgegeben am 23. September 1930

Inhalt

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigelegt

	Seite
R. A. SONDER-Herrliberg-Zürich: Über die Häufigkeitszahlen der Elemente und die Existenz eines neuen periodischen Systems. Mit 2 Figuren im Text. (25. Juli 1930)	257
WILHELM JANDER-Würzburg: Der innere Aufbau fester sauerstoffhaltiger Salze bei höheren Temperaturen. I Mitteilung. Allgemeine theoretische Grundlagen. Mit einer Figur im Text. (11. Juli 1930.)	286
WILHELM JANDER-Würzburg: Der innere Aufbau fester sauerstoffhaltiger Verbindungen bei höheren Temperaturen. II. Mitteilung. Wolframate und Molybdate zweiwertiger Metalle. Mit 17 Figuren im Text. (11. Juli 1930.)	295
FRANZ WEVER und ANTON MÜLLER-Düsseldorf: Über das Zweistoffsystem Eisen-Bor und über die Struktur des Eisenborides Fe_4B_2 . Mit 10 Figuren im Text. (27. Juli 1930.)	317

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten werden im nächsten Heft bekannt gegeben.

Die Arbeiten werden in der Reihenfolge ihres Einlaufes abgedruckt, soweit nicht durch die Anfertigung von Figuren oder durch nicht rechtzeitige Rücksendung der Korrekturen Verzögerungen eintreten.

Das Gesetz der chemischen Massenwirkung

Seine thermodynamische Begründung und
Erweiterung auf mehrere flüssige Phasen

Von

Dr. phil., Dr. ing. e. h., Richard Lorenz

o. ö. Professor und Direktor des Instituts für physikalische Chemie, Frankfurt a. M.

X, 176 Seiten mit 13 Figuren im Text. 1927. gr. 8°.

Rm. 12.50, geb. Rm. 14.50

Das Werk bringt nach einer historischen Abhandlung über das klassische Massenwirkungsgesetz die Ergebnisse der thermodynamischen Arbeiten, die den Verfasser zu einer Erweiterung dieses Gesetzes auf heterogene flüssige Systeme geführt haben. Die Formeln des erweiterten Gesetzes werden eingehend abgeleitet und an zahlreichen Ergebnissen des Experimentes geprüft.

Diese Arbeiten weisen einen Weg zu einer rationellen Entfaltung einer Chemie kondensierter Systeme, in erster Linie des schmelzflüssigen Zustandes. Sie rollen das vermutlich älteste chemisch-technische Problem in neuer Form auf: Die Beziehung zwischen einer Schmelze und ihrer Schlacke.

LEOPOLD VOSS / VERLAG / LEIPZIG

Über die Häufigkeitszahlen der Elemente und die Existenz eines neuen periodischen Systems

Von R. A. SONDER

Mit 2 Figuren im Text

Einleitung und Inhaltsangabe

In dem Maße, wie das Problem der Atomkernstruktur in den Vordergrund des Interesses rückt, wird auch das Bedürfnis wachsen, unsere vorderhand noch spärlichen Kenntnisse über die Eigenschaften der Atomkerne zu erweitern. Es scheint, daß die Petrographie und die Geochemie berufen sind, hier wesentliches beizusteuern durch Aufdeckung von Gesetzmäßigkeiten, welche die quantitative Verbreitung der Elemente regeln. Es ist offenbar einer der bedingendsten Wesenszüge unserer Umwelt, daß die Einzelelemente in quantitativer Hinsicht sehr ungleichmäßig an deren Aufbau beteiligt sind. Es ist eine der vorzüglichsten Aufgaben der Geochemie, zum mindesten für unsere Erde die stoffliche Zusammensetzung nach Möglichkeit zu extrapolieren, und Gesetzmäßigkeiten zu erfassen zu suchen, welche damit verknüpft sind. Da die Existenz eines Elementes durch den Atomkern bedingt ist, so ist die absolute Verbreitung der Elemente letzten Endes ein Problem der Kernphysik und sind Kernstruktur und Elementverbreitung innig verknüpfte Probleme.

Eine Regelhaftigkeit, an welche die Elementverteilung gebunden ist, ist die Tatsache, daß Elemente mit gerader Ordnungszahl häufiger zu sein scheinen, als Elemente mit ungerader Ordnungszahl. Diese sogenannte HARKINSSche Regel¹⁾ ist bereits einem weiteren Kreise bekanntgeworden. Es muß aber festgestellt werden, daß damit das Problem der Häufigkeitszahlen keineswegs völlig erfaßt ist, und daß mit dieser Regel nur eine relativ leicht erkennbare Gesetzmäßigkeit dieser Zahlen berührt wird. Es ist vielleicht nicht ganz zufällig, daß ein kristallographisch eingestellter Beobachter als erster weitere Besonderheiten der Häufigkeitszahlen erkannt hat. 1920 machte

¹⁾ W. D. HARKINS, Z. Phys. 50 (1928), 97; ferner auch verschiedene ältere Publikationen.

P. NIGGLI¹⁾ darauf aufmerksam, daß die Ordnungszahlen der häufigsten Elemente auffällige Zahlenverhältnisse besitzen, nämlich:

Symbol	O	Si	Ca	Fe
Ordnungszahl	8	14	20	26
Differenz	6	6	6	

Bald darauf kam der Verfasser an Hand²⁾ eigener Feststellungen darauf, daß den Häufigkeits- wie auch den Atomgewichtszahlen eigentümliche Zahlengesetze innewohnen, deren Charakter zu ganz bestimmten strukturellen Vorstellungen führt. Unter anderem zeitigten diese Untersuchungen das Ergebnis, daß die angeführte NIGGLISCHE Zahlenbeziehung anscheinend über das ganze Elementsystem erweitert werden kann, indem als besondere Häufigkeitsmaxima hervortreten die nachstehenden Elemente:

Symbol . . .	Fe	Sr	Sn	Ba	W	(Hg)	U
Ordnungszahl .	26	38	50	56	74	(80)	92
Differenz . . .	2·6	2·6	6	3·6	6	2·6	

Dieses gesetzmäßige Ordnungszahlensystem mußte demnach gewissermaßen als Skelett eines vermutlich periodenartigen Kernbaugesetzes betrachtet werden.

Seither sind unsere Kenntnisse durch verschiedene Arbeiten geochemischer Natur erweitert worden [vgl. Zusammenstellungen bei E. HERLINGER³⁾ und G. BERG³⁾], welche eine präzisere Stellungnahme zu den damaligen Resultaten erlauben. Vor allem haben die Anfangsgrundlagen einige wertvolle Erweiterungen erfahren, von welchen in erster Linie die schönen Arbeiten von V. M. GOLDSCHMIDT über das Vorkommen der seltenen Erden zu erwähnen sind⁴⁾, sowie Arbeiten von CLARKE und WASHINGTON⁵⁾.

Gestützt auf diese neueren Unterlagen ist P. NIGGLI⁶⁾ den Gesetzmäßigkeiten der Häufigkeit der Elemente auch im höheren Ord-

¹⁾ P. NIGGLI, Die leichtflüchtigen Bestandteile im Magma, S. 5, Leipzig 1920; ferner „Die Naturwissenschaften“ 1921.

²⁾ R. A. SONDER, Zum Bau der Atomkerne. Zeitschr. f. Kristallogr. usw. 57 (1923), 611.

³⁾ E. HERLINGER, Über die neuere Entwicklung der Geochemie, Fortschritte der Mineralogie usw. 1927; G. BERG, Vorkommen und Geochemie der mineralischen Rohstoffe, Leipzig 1929.

⁴⁾ V. M. GOLDSCHMIDT, Geochemische Verteilungsgesetze. Vid. Ak. Skrif Oslo 3 (1924).

⁵⁾ F. W. CLARKE, H. S. WASHINGTON, The Composition of the Earth's crust. Prof. Pap. U. S. G. S. (1924), 127.

⁶⁾ P. NIGGLI, Geochemie und Konstitution der Atomkerne. Fennia 50, Helsingfors 1928.

nungszahlenbereich eingehender nähergetreten. Er kommt dabei in den wesentlichen Zügen zu den gleichen Resultaten wie der Verfasser¹⁾, nämlich, daß die zitierten Ordnungszahlen sich auf bevorzugte Elemente beziehen, und daß die Sechserperiode auch bei diesen selteneren Elementen eine wichtige Rolle spielt. Weiterhin betont NIGGLI gleichermaßen, daß die Häufigkeitszahlen eine fundamentale Zweiteilung des Elementsystems nahelegen, nämlich in einen Ordnungszahlbereich unterhalb 28 und einen Ordnungszahlbereich oberhalb 28. Auf diese Frage soll in dieser Arbeit nicht mehr näher eingetreten werden, es sei auf die diesbezüglichen Arbeiten hingewiesen.^{1, 2)} Außerdem weist NIGGLI auf die Tatsache hin, daß die Häufigkeitszahlen auch die Möglichkeit nahelegen, daß die Häufigkeitsmaxima nicht in Form eines einzigen Elementes auftreten, sondern in Form von Dubletten gemäß nachstehendem Schema:

O, C	Si, Mg	Ca, Ti	Fe, Ni	Zr, Sr
8, 6	14, 12	20, 22	26, 28	40, 38
Sn, Cd	Ba, Ce	W, Hf	Pb, Hg	Th, U
50, 48	56, 58	74, 72	82, 80	90, 92

Infolgedessen besteht die Möglichkeit, daß neben der unbezweifelbaren Sechserperiode noch eine achtzahlige Periode auftreten könnte mit den Längen: 8; 2,8; 4,8. Es sei hier darauf hingewiesen, weil die nachstehende Arbeit nur die Sechserperiode als wesentlich hervorhebt. Dieser Darstellungsweg wird eingeschlagen, weil die Sechserperiode als durchgehendes gesetzmäßiges Prinzip nachgewiesen werden kann. Für die Achterperiode ist dies anscheinend nicht möglich, so daß man damit rechnen muß, daß die Dublettenerscheinung einfach ein Begleitumstand des auftretenden Maximums an sich ist, ohne daß dieselbe in Beziehung zu setzen ist zur Periodenlänge als solcher.

Trotzdem die angeführten Zahlenbedingungen an sich auffällig genug sind, so können dieselben in einer Darstellung, z. B. graphischer Natur, leicht übersehen werden. Die Ursachen für ein derartiges Übersehen liegen begründet in den sehr großen vorhandenen Häufigkeitsvariationen, welche eine übersichtliche Darstellung in linearem Maßstab nicht ermöglichen. Aber selbst eine logarithmische Darstellung zeigt ein teilweise so unregelmäßiges Auf- und Absteigen der Häufigkeitskurve, daß man leicht die Existenz einer ausgesprochen periodischen Funktion verneinen wird. Selbst dann, wenn man die obigen beschriebenen Zahlengesetze erkannt hat, bleibt das Erkennen von

¹⁾ Vgl. Fußnote 2, SONDER, Seite 258.

²⁾ Vgl. Fußnote 6, NIGGLI, Seite 258.

Perioden recht fraglich, weil die zwischen die Maxima sich einschließenden Kurvenstücke kaum die Merkmale eines gesetzmäßigen und womöglich periodenhaften An- und Absteigens erkennen lassen. (Vgl. z. B. logarithmische Darstellungen von ASTON.¹⁾)

Zweck und Inhalt nachstehender Arbeit ist, auf die Fehler hinzuweisen, welche den Kurvenverlauf früherer Darstellungen beeinflussen und zweifellos verzerren. Der eine Fehler, der der Darstellung innewohnen kann, besteht darin, daß die gezeichneten Häufigkeitskurven auf Schätzungen abstellen, welche sich auf ein chemisch bereits sehr spezialisiertes Differentiat beziehen, nämlich auf die Zusammensetzung der kontinentalen Schollen. Für derartige Betrachtungen kommt aber nur ein Mittel in Frage, welches ein möglichst umfangreiches Material berücksichtigt. Als beste Grundlage wird man gemäß dem heutigen Standpunkt unseres Wissens, nach Vorbild von P. NIGGLI, die extrapolierte mittlere Zusammenstellung der Erde benutzen. Man erhält dadurch bereits einen etwas geregelteren Kurvenverlauf, welcher aber immer noch sehr große Unregelmäßigkeiten besitzt. Die zweite Fehlerquelle der Kurve liegt darin, daß die geochemischen Schätzungen auf sehr ungleichen Grundlagen ruhen, und infolgedessen in der Kurve neben wissenschaftlich gut begründeten Werten Schätzungsgrößen stehen, welche Fehler von der Größenordnung verschiedener Zehnerpotenzen in sich schließen können. Scheidet man die unsicheren Werte aus, so stellt man bei den sicheren Werten gewisse, anscheinend durchgängig gültige Regelhaftigkeiten fest. Es kann ferner gezeigt werden, daß die gegen diese Regeln am stärksten fehlbaren Elemente zwei Fehlergruppen zugeordnet werden können, für welche die Schätzungsmöglichkeit außerordentlich schwierig und fraglich erscheint. Eliminiert man diese Werte oder weist man ihnen eine Stelle zu, entsprechend den Regelhaftigkeiten der sicheren Werte, so kommt man zu einer Häufigkeitskurve, deren periodenhaftes An- und Absteigen keinen Zweifel mehr läßt an der Existenz eines eigentlichen periodischen Kernbaugesetzes.

Während das bekannte Periodengesetz der Elektronenhülle nach der Formel gebaut ist:

$$4 \cdot 1^2, \quad 4 \cdot 2^2, \quad 4 \cdot 3^2,$$

kann das neue Periodengesetz des Atomkernes durch die Formel ausgedrückt werden:

$$6 \cdot 1^2, \quad 6 \cdot 2^2, \quad 6 \cdot 3^2,$$

¹⁾ F. W. ASTON, Atomic Species and their Abundance on the Earth. Nature (1924), 393.

Weiter wird, unabhängig von den Häufigkeitszahlen, an Hand der Isotopieerscheinungen und der Atomgewichte die Existenz eines Kernbauperiodengesetzes nachgewiesen, und gezeigt, daß die hier enthaltenen Angaben über Periodenzahl und deren ungefähre Abgrenzung übereinstimmen mit den Ergebnissen, an Hand der Häufigkeitszahlen. Gleichzeitig ergibt sich für die Isotopieerscheinung ein weiteres zahlenmäßiges Periodengesetz, welches anscheinend die Form besitzt:

$$1 \cdot 4, \quad 3 \cdot 4, \quad 6 \cdot 4, \quad 10 \cdot 4 \dots$$

Es wird auf die Verwandtschaftsbeziehungen hingewiesen, welche dieses Periodengesetz mit den obigen Periodengesetzen verbindet. Insbesondere verdient hervorgehoben zu werden, daß die genannten drei Zahlenserien, welche sämtliche bekannten atomaren Bauperioden umfassen, arithmetische Reihen zweiter Ordnung sind, welche von arithmetischen Reihen dritter Ordnung abstammen.

Herleitung des neuen periodischen Systems

Die Entwicklung der Isotopenlehre hat auf die theoretische Bedeutung der Häufigkeitszahlen der Elemente neues Licht geworfen. Trotzdem die Tatsache der Isotopenmischung die Möglichkeit nahelegte, das das Atomgewicht keine feste Naturkonstante darstellt, haben dahingehende Versuche an Elementen terrestrischer und kosmischer Herkunft bisher immer gezeigt, daß Variationen im Atomgewicht, mit Ausnahme von einigen Spezialfällen, nicht sicher nachweisbar sind. Wenn demnach die Verhältniszahlen der Isotopen eines Elementes konstant sind, so führt dies zur weiteren Folgerung, daß wahrscheinlich auch die Verhältniszahlen der Elemente zueinander annähernd Konstanten sind, zum mindesten innerhalb von Atomgewichtsbereichen, welche von den Isotopieerscheinungen überdeckt werden. Diese Verhältniszahlen sind heute nicht ohne weiteres erkennbar, weil die Elemente vom Momente ihrer Entstehung an intensiven Differentiationsprozessen der Materie unterworfen sind. Da diese Differentiationen von den Eigenschaften der äußeren Elektronenhülle abhängen, konnten sich die konstanten Mischungsverhältnisse nur für diejenigen Atomspezies erhalten, welche gleiche positive Kernladung und damit gleiche äußere Elektronenhülle besitzen, also die Isotopen.

Die einzige Möglichkeit, die konstanten Verhältniszahlen zurückzugewinnen, besteht darin, für die Zusammensetzung der Umwält einen statistischen Mittelwert zu rekonstruieren. Durch eingehende statistische Arbeiten, an welchen neben anderen Chemikern das geophysikalische Laboratorium in Washington besondere Verdienste hat,

[F. W. CLARKE, H. S. WASHINGTON¹⁾] dürften wir heute ein einigermaßen zuverlässiges Bild der mittleren Zusammensetzung der äußersten Gesteinshülle der Erde besitzen. Dies allerdings nur in bezug auf die Häufigkeitszahlen der verbreitetsten Elemente. Die Schätzungszahlen der selteneren Elemente sind weniger sicher. Eine Zusammenstellung der für dieselben in Frage kommenden Ziffern nach neuester Literatur und eigenen Schätzungen hat neuerdings G. BERG unternommen.²⁾

Chemische Elemente	Äußere Erdhüllen nach BERG ²⁾	Plateaubasalte nach NIGGLI ³⁾	Steinmeteoriten ³⁾	Eisenmeteoriten ³⁾	Erdmittel nach NIGGLI ³⁾	Erdmittel nach WASHINGTON ^{2,3)}	Differentiations- faktor zwischen Erdschale und Erdmittel	Chemismus der Sternatmosphäre nach ANTROPOFF ²⁾ Atomprozente ³⁾	Atomprozente des Erdmittels nach NIGGLI
O	49,5	44,3	36,8		29,3	27,71	0,6		49,2
Si	25,7	22,9	17,7		14,9	14,53	0,6	5,7	14,1
Al	7,5	6,99	1,53		3,01	1,79	0,4	3,6	2,98
Fe	4,7	10,4	23,3	90,64	36,9	39,76	8,0	2,5	17,8
Ca	3,39	6,89	1,73		2,99	2,52	0,9	2,9	2,01
Mg	1,93	3,76	13,7		6,73	8,69	3,5	4,2	7,44
Na	2,63	1,91	0,55		0,90	0,39	0,3	5,7	1,05
K	2,40	0,68	0,17		0,29	0,14	0,1	0,11	0,20
H	0,87	0,17	0,08		0,089		0,1		2,39
C	0,08		0,15	0,03	0,06	0,04	0,8	3,6	0,13
Ti	0,58	1,49	0,11		0,54	0,02	0,9	0,43	0,30
S	0,06	vorh.	1,80	0,04	0,73	0,64	12		0,62
P	0,12	0,18	0,10	0,17	0,15	0,11	1,2		0,13
Ba	0,04	0,04			0,013		0,3	0,005	0,0025
Mn	0,09	0,15	0,22		0,14	0,07	1,6	0,36	0,067
Sr	0,02							0,002	
Cl	0,19		0,08		0,032		0,2		0,024
Cr	0,033		0,32	0,01	0,13	0,20	4	0,29	0,067
F	0,027								
Zr	0,023	0,03			0,01		0,4		0,003
Ni	0,018	0,12	1,53	8,51	2,94	3,16	160		1,35
V	0,016							0,05	
N	0,030								
Cu	0,010		0,01	0,02	0,011		1,1		0,0046
Co	0,001		0,07	0,58	0,18	0,23	180		0,083
Zn	0,004							0,57	

Diese Zahlen beziehen sich jedoch nur auf die sogenannten Kontinentalschollen, von denen man heute weiß, daß sie als saures Differentiat in einer basischeren Masse lagern von sehr wahrscheinlich

¹⁾ Vgl. Fußnote 5, S. 258.

²⁾ Vgl. Fußnote 3, S. 258.

³⁾ Vgl. Fußnote 6, S. 258.

basaltischer Zusammensetzung. Für den mittleren Chemismus dieses Basaltes kann man nach dem Vorbild von P. NIGGLI¹⁾ die nicht unwahrscheinliche Annahme machen, daß er die mittlere Zusammensetzung der Plateaubasalte hat. Dieser Basalt stellt aber wiederum nur ein äußeres Differentiat dar, wenn wir ihn in Beziehung setzen zur restlichen Zusammensetzung der Erde.

Glücklicherweise haben wir einige Richtlinien, welche eine nicht unwahrscheinliche grobe Abschätzung des Durchschnittskemismus des Erdballes erlauben. Durch die Erdbebenforschung ist wahrscheinlich gemacht worden, daß der Erdkörper als solcher einen schaligen Bau besitzen muß mit einem relativ gut definierten inneren Kern von etwa 3500 km Radius. Unter der Voraussetzung, daß dieser Schalenbau mit einer spezifischen Saigerung der Stoffe der Erde zusammenhänge, läßt sich das spezifische Gewicht der verschiedenen Zonen berechnen. Andererseits zeigen die Meteoriten, welche auf die Erde fallen, eine deutliche Scheidung in Eisen- und Steinmeteoriten. Da deren spezifische Gewichte einigermaßen mit den spezifischen Gewichten übereinstimmen, welche sich für die verschiedenen Erdzonen berechnen lassen, so ist die Annahme naheliegend, die chemische Zusammensetzung dieser Zonen mit den Durchschnittskemismen der Stein- und Eisenmeteoriten ungefähr zu identifizieren. Wir geben vorstehend eine vergleichende Zusammenstellung der Zusammensetzung der äußeren Erdhüllen, der Plateaubasalte Steinmeteoriten und Eisenmeteoriten und des Erdmittels, welches NIGGLI aus den letzten drei Mitteln errechnete, unter der Voraussetzung, daß die Massen von Kern: Zwischenschicht:Schale sich verhalten wie 4:6:5, ferner eines Erdmittels, welches WASHINGTON errechnete.

Trotzdem die Grundlagen einer derartigen Überschlagsrechnung recht unsicher und teilweise hypothetisch sind, dürften wir doch auf diese Weise ein einigermaßen brauchbares Zahlenmaterial erhalten. Unter der Kolonne Differentiationsfaktor geben wir den Faktor an, mit welchem man die einzelnen Posten der Kolonne äußere Erdhülle multiplizieren muß, um das errechnete Erdmittel zu erhalten. Aus diesem Faktor ersehen wir, daß mit Ausnahme von Ni, Co und S die Verschiebung in der prozentualen Anteilnahme der verschiedenen Komponenten innerhalb des etwa zehnfachen Wertes der jeweiligen Normalwerte für Rindendifferentiat oder Erdmittel liegt. Mit anderen Worten: der Differentiationsprozeß hat die absoluten Verhältniszahlen der Elemente im allgemeinen weniger als im Verhältnis 1:10 geändert.

¹⁾ Vgl. Fußnote 6, S. 258.

Den Schätzungsfehler unserer Kalkulationen können wir natürlich wegen der unsicheren Grundlagen nicht angeben, er muß aber für jedes Element offenbar geringer sein, als der errechnete Differentiationsfaktor. Da nun glücklicherweise zwischen den Elementen Mengendifferenzen auftreten, welche ganze Vielfache der absoluten Mengenzahlen der Elemente ausmachen, so genügt die Genauigkeit der obigen Überschlagsrechnung für die Zwecke der nachstehenden Untersuchungen. Soviel man beurteilen kann, muß der Erdball als Ganzes eine einigermaßen umfassende Kostprobe des Universums darstellen, weil die Sonne und andere Fixsterne ein Spektrum besitzen, dessen Zusammensetzung weitgehende Analogien mit dem Erdchemismus vermuten läßt. Leider sind aber die heutigen Kenntnisse der spektralen Erscheinungen noch nicht so weit gediehen, daß eine brauchbare quantitative Analyse auf diesem Wege möglich wäre. Der obigen Zusammenstellung ist zu Informationszwecken eine Versuchsschätzung der atomaren Verhältniszahlen an Hand der Sternspektren nach ANTROPOFF¹⁾ beigefügt.

Für die selteneren Elemente ist es natürlich unmöglich, ein genaueres Erdmittel zu berechnen. Angesichts der Tatsache, daß die Differentiationstendenzen im allgemeinen nicht so stark sind, daß sie gegenüber den absoluten Verhältniszahlen sehr wesentlich in Betracht fallen (Differentiationsfaktor anscheinend meist innerhalb zehnfachem Absolutwert) können wir die Rindenschätzung in der gleichen graphischen Darstellung mitverwenden, welche wir für die Erdmittelszahlen der häufigeren Elemente geben. Es wurde dabei so vorgegangen, daß für alle Elemente mit höherer Ordnungszahl als Cu die Verteilungszahlen verwendet wurden, welche sich aus dem BERGSchen Material für die Zusammensetzung der äußeren Rinde ergeben. Das gleiche gilt, mit Ausnahme von C, für die Zahlen der ersten 7 Elemente. Für die Elemente C und O bis inkl. Cu dagegen wurden die Erdmittelszahlen nach NIGGLI eingesetzt, soweit solche vorhanden sind. Für die in diesem Mittel fehlenden wenigen Elemente dieses Intervalles nämlich F, Ne, A, Sc, V stehen jedoch auch hier die Werte aus dem Rindenmittel.

Als Grundlage für vergleichende Betrachtungen der Verbreitung der Elemente können natürlich nicht die gewichtsprozentischen Verhältniszahlen genommen werden, sondern nur die atomaren. Infolge der großen Häufigkeitsvariationen kann zur graphischen Darstellung kein linearer Maßstab verwendet werden. Als Ordinaten wurden die Zehnerpotenzen gewählt, in den Zwischenstufen wurden jedoch die

¹⁾ Vgl. Fußnote 3, HERLINGER, S. 258.

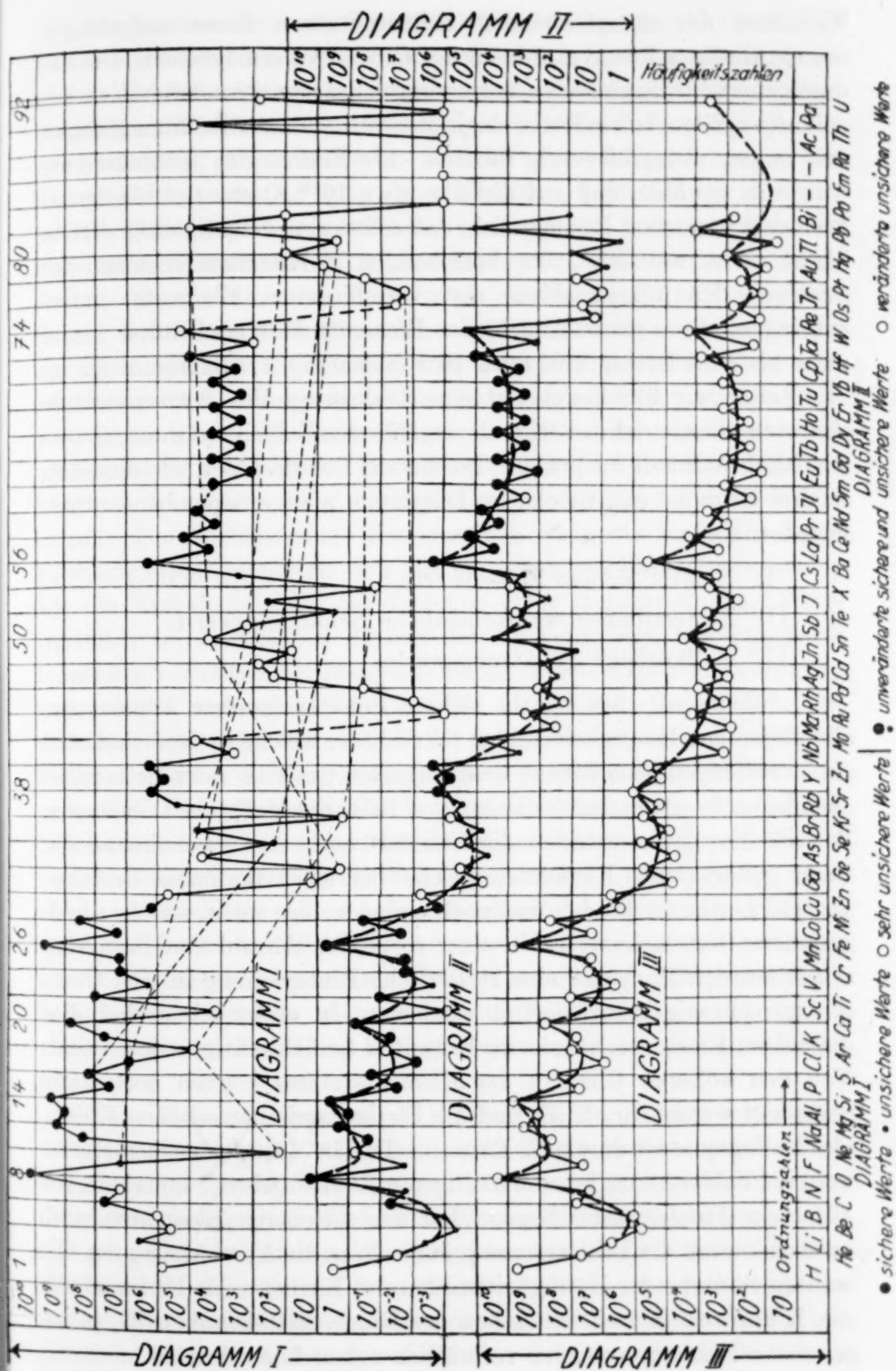


Fig. 1

Einheiten der entsprechenden Zehnerpotenzen linear aufgetragen um ein direktes lineares Ablesen der Größen zu ermöglichen. Die dadurch entstehenden leichten Verzerrungen des logarithmischen Kurvenverlaufs spielen keine Rolle, da ja die vorhandenen Schätzungsfehler fast immer viel größer sein dürften. Die Einheit der Totalmischung wurde so gewählt, daß auf dieselbe etwa 10^{10} Atome des häufigsten Elements kommen. Es zeigt sich, daß selbst eine derartig ausgreifende Skala nicht ausreicht, die bestehenden Schätzungsergebnisse der relativen Häufigkeitszahlen der verschiedenen Elemente unterzubringen. Eine ganze Anzahl der Elemente fällt noch unter 1 und zwar bis zum Betrag von etwa 10^{-4} (siehe Fig. 1, Diagramm I).

Bevor wir überhaupt auf eine Diskussion des Kurvenverlaufs eintreten können, ist es nötig, die angeführten Zahlen auf ihren wissenschaftlichen Inhalt zu prüfen. Zu diesem Behufe teilen wir dieselben in drei Gruppen ein, welche im Diagramm auch entsprechend unterschieden sind:

- I. Relativ sichere Zahlenwerte.
- II. Einigermaßen wahrscheinliche Schätzungswerte.
- III. Willkürliche Schätzungswerte.

I. Gruppe. Als relativ sichere Schätzungswerte können wir alle diejenigen Häufigkeitszahlen betrachten, welche so groß sind, daß die betreffenden Elemente an dem normalen Gesteins- oder Meteoritenchemismus in einem durch die Analyse faßbaren Maßstabe teilnehmen. Es sind dies gewissermaßen die Standardwerte der Häufigkeitsskala. Dazu gehören alle Elemente, welche bei einer normalen Gesteinsanalyse bestimmt werden und noch einige wenige mehr, welche durch genauere Gesteinsanalysen in einer so großen Anzahl von Beispielen erfaßt worden sind, daß eine statistische Einbeziehung in eine Überschlagsrechnung gerechtfertigt erscheint. In erster Linie sind dies diejenigen Elemente, welche im Erdmittel berücksichtigt worden sind. Von den höheren Gliedern des Elementsystems können noch dazu gerechnet werden Sr, Y, Zr und die Elementserie der seltenen Erden, welche begrenzt ist durch die Elemente Ba-Hf. Im allgemeinen dürfte wohl die Fehlergrenze bei den häufigeren Elementen weit innerhalb des 10fachen Absolutwertes liegen. Bei den selteneren Elementen wird natürlich auch die Fehlergrenze größer. Was die Abschätzung der absoluten Stellung der Häufigkeitszahlen der Elemente Ba-Hf innerhalb des Erdmittels ja vielleicht schon des Rindenmittels anbetrifft, so ist genannte Fehlergrenze hier vermutlich schon überschritten.

Die seltenen Erden Ce-Hf haben vom Standpunkt des Chemikers immer zur langweiligen Ecke des periodischen Systems gehört, nicht weil sie wirklich so selten sind, sondern wegen ihrer relativen chemischen Trägheit und Uniformität. Diese Elemente haben das ungefähr gleiche Atomvolumen, gehen immer in ziemlich gleiche Verbindungen ein, die so gleich sind, daß man diese Elemente teilweise nur mit den größten Schwierigkeiten zu trennen vermag usw. Außerdem besetzen sie annähernd sechzehn sukzessive Stellen des periodischen Systems. Gerade dieser chemischen Uniformität dürfte man es zu verdanken haben, daß dieser Ordnungsbereich für kerntheoretische Fragen zu einem der interessantesten und aufschlußreichsten des ganzen Systems gehört. Infolge der erwähnten Eigenschaften muß sich nämlich diese ganze Elementgesellschaft geochemisch gewissermaßen „einelementig“ verhalten. Ebenso wenig wie der Chemiker dieselben leicht zu trennen bzw. zu „differentieren“ vermag, kann die Natur es tun. Die Verhältniszahl der einzelnen Elemente innerhalb dieser Elementgruppe verhalten sich bis zu einem gewissen Grade analog wie die Verhältniszahlen der Isotopen einer Isotopengruppe. Wenn irgendwo im chemischen System der Elemente sich das suponierte konstante Verhältnis der Elemente einigermaßen ursprünglich erhalten haben kann, so muß es im Bereiche der seltenen Erden sein. Die neueren eingehenden Arbeiten V. M. GOLDSCHMIDTS über die Häufigkeit der seltenen Erden bestätigen diese Schlußfolgerungen durchaus (a. a. O.). Die seltenen Erden finden sich weitgehend in den Cerium-Yttriummineralien vereinigt. Die Verhältniszahlen, welche sich für die verschiedenen Erden berechnen lassen, zeigen Gesetzmäßigkeiten, welche deutlich für ein relativ ursprüngliches Mischungsverhältnis sprechen. Dadurch, daß die ganze Gruppe als Gesamtheit einigermaßen an die Grenze des gesteinsanalytisch erfaßbaren Mengenbereiches heranreicht, gelingt es weiterhin, deren Verhältniszahlen wenigstens einigermaßen in Beziehung zu setzen zum mittleren Gesteinschemismus.

Eine Elementgruppe wie z. B. die seltenen Erden, welche sich dadurch auszeichnet, daß ihre Einzelkomponenten geochemisch einigermaßen gleiche Wege gehen, nennt man eine natürliche geochemische Gruppe. Geochemische Verwandtschaft kann auch noch auf ganz andere Ursachen zurückgehen; um einige der wichtigeren zu nennen: Gleiche Valenz, Isomerphiebeziehungen, gleiche Atomradien und spezifisches Gewicht. So bilden die meisten natürlichen chemischen Gruppen auch natürliche geochemische Gruppen, wie z. B. Alkali-

elemente, Halogenelemente usw. Da aber neben der Valenz gleichzeitig auch noch andere geochemische Differentiationstendenzen am Werke sind, ist auch das Zusammengehen mehr oder weniger gelockert, ja in manchen Fällen können andere Tendenzen überwiegen. Dies hat zur Folge gehabt, daß durch die Differentiation das ursprüngliche Mischungsverhältnis, innerhalb derartiger geochemischer mehr oder weniger verzerrt wurde, so daß die Verhältniszahlen, in welchen diese Elemente in den gleichen Lagerstätten auftreten, nur noch bedingt für Abschätzungen verwendet werden dürfen. Aber trotz allem geben derartige vergleichende Betrachtungen an Hand geochemischer Verwandtschaft sicher noch sehr wertvolle und brauchbare Angaben.

II. Gruppe. Infolgedessen kann man diese Verwandtschaftsbeziehungen benutzen, um Elemente, welche nicht in gesteinsanalytisch faßbaren Mengen auftreten, in Beziehung zu setzen zu den gesteinsanalytisch festgelegten Standardwerten, sobald sie Verwandte innerhalb dieser Werte haben. Leider sind es nur drei Gruppen, welche auf diese Weise einigermaßen mit den gesteinsanalytischen Resultaten verknüpft werden, nämlich die Halogengruppe mit den Elementen F, Br, J via Cl, die Alkaligruppe Li, Rb, Cs via Na und K, und die SeTe-Gruppe wegen ihrer Verwandtschaft zu S.

III. Gruppe. Keine deutliche Verwandtschaft zu den gesteinsanalytischen Standardwerten haben folgende Elementgruppen, welche auch geochemisch einigermaßen Einheiten bilden:

Silber-Goldgruppe	Ag, Au
Zink-Bleigruppe	Zn, Cd, Hg, Sn, Pb, Ge
Gallium-Thalliumgruppe	Ga, In, Tl
Seltene Erden in weiterem Sinne	Sc-Th-Nb, Ta
Molybdän-Wolframgruppe	Mo, W, U
Antimon-Bismutgruppe	As, Sb, Bi
Edelgasgruppe	He, Ne, A, Kr, X
Edelmetallgruppe	Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt
Verschiedene Elemente ohne deutliche Gruppen- beziehung	H, Be, B, N

Es braucht kaum gesagt zu werden, daß die angeführten Verwandtschaftsbeziehungen dieser Gruppen teilweise ungleichwertig sind, und daß bei diesen Elementen Wanderungstendenzen auftreten, welche einzelnen Elemente von ihren geochemischen Familien weit entfernen können. Es kann hier nicht näher darauf eingegangen werden, weil dies zu weit führen würde.

Man hat versucht, die prozentualen Anteile der obigen Elemente dadurch zu schätzen, daß man ihr Vorkommen in den verschiedenen Lagerstätten miteinander verglich und abwog. Es ist klar, daß damit

eine ganze Anzahl unkontrollierbarer Fehlerquellen in die Schätzung eingehen. Um einige zu nennen:

a) Es ist bekannt, daß die Tendenz, sich in Lagerstätten zu konzentrieren, bei den verschiedenen Elementen sehr verschieden ist. An Hand einer Lagerstättenstatistik müssen demnach alle diejenigen Elemente bevorzugt werden, welche größeres Konzentrationsbestreben nach Lagerstätten zeigen. Elemente, welche überhaupt wenig Tendenz haben, sich in magmatischen Restlösungen anzureichern, sind der Gefahr einer event. sehr starken Unterschätzung ausgesetzt.

b) Es darf nicht unbeachtet bleiben, daß die Lagerstätten derjenigen Elemente, welche technisch geringes Interesse haben, weniger genau und in geringerer Anzahl bekannt sind.

c) Wegen fehlender Unterlagen ist es meist fast nicht möglich, Angaben über den prozentualen Anteil zu machen, den man den Schätzungen dieser Elemente innerhalb des Gesamtchemismus zuweisen soll. Damit ist ohne weiteres klar, daß derartigen Schätzungen von absoluten Häufigkeitszahlen Fehler unterlaufen können, welche event. bis zu verschiedenen Zehnerpotenzen des wahren Wertes ansteigen.

Infolgedessen kommen wir zu nachstehenden Schlüssen:

1. Die absoluten Schätzungswerte der Elemente von Gruppe III sind teilweise recht willkürlich. Ihre absolute Position gegenüber den angenommenen Schätzungswerten kann bei ungünstigen Schätzungsverhältnissen um verschiedene Zehnerpotenzen variieren. Am zuverlässigsten sind die Schätzungen von Elementen, welche so häufig sind, daß sie an die gesteinsanalytisch faßbare Grenze heranrücken.

2. Ebenfalls wenig Wert kann man den relativen Schätzungswerten der natürlichen geochemischen Gruppen beimessen, welche keine deutlichen Verwandtschaftsbeziehungen zueinander haben. Eine ganze geochemische Gruppe, welche nach diesen Schätzungen häufiger scheint als eine benachbarte andere, kann ebensogut seltener sein.

3. Einen gewissen glaubhaften Inhalt haben dagegen die relativen Verhältniszahlen von Elementen, welche gleichen geochemischen Gruppen angehören. Um diese Beziehungen zu veranschaulichen, wurden die Elemente der II. und III. Schätzungsgruppe, welche den gleichen Gruppen des natürlichen Systems angehören, in Fig. 1 bei Diagramm I durch Verbindungsstriche verbunden.

Gestützt auf diese kritischen Daten kann man versuchen, den Verlauf der Häufigkeitskurve von Fig. 1 Diagramm I zu diskutieren.

Eine erste Gesetzmäßigkeit zeigt sich (wenn wir die Betrachtung vorerst ausschließlich auf die Standardwerte der Gruppe I konzentrieren) in der Feststellung, daß sämtliche Elemente mit gerader Ordnungszahl häufiger sind, als die benachbarten mit ungerader Ordnungszahl. Die einzige leichte Abweichung besteht darin, daß Mn und Cr ungefähr gleich häufig zu sein scheinen. Innerhalb der vorhandenen Fehlergrenze ist aber leicht möglich, daß Cr tatsächlich etwas häufiger ist als Mn.

Man darf diese auffällige, sehr gesetzmäßige Häufigkeitsregel nicht verlassen, ohne darauf hinzuweisen, daß dieselbe zwei auffällige Parallelen besitzt in anderen Konstanten, welche ebenfalls auf den Atomkern Bezug haben, nämlich der Additionsregel für Elektronen¹⁾ und der Regel, daß Elemente mit ungerader Ordnungszahl höchstens zwei Isotopen aufweisen, während die geradzahligen fast immer eine größere Anzahl besitzen. Die Schlußfolgerung, daß diese beiden Erscheinungen im Grunde genommen genau in der gleichen Ursache begründet sein müssen, wie die Häufigkeitsregel, scheint sehr nahelegend.

Eine weitere äußerst wichtige Feststellung ergibt sich aus der Ermittlung des Häufigkeitsvariationsfaktors von Element zu Element. In der nachstehenden Tabelle geben wir eine Zusammenstellung der Faktoren, mit welchen man bei zwei aufeinanderfolgenden Elementen die Häufigkeitszahl des selteneren multiplizieren muß, um den entsprechenden Wert für das häufigere zu erhalten.

Na-Mg	7,5	Cr-Mn	1	Ba-La	75
Mg-Al	3	Mn-Fe	230	La-Ce	5
Al-Si	5	Fe-Co	230	Ce-Pr	10
Si-P	100	Co-Ni	17	Pr-Nd	4
P-S	4	Ni-Cu	15	Sm-Eu	30
S-Cl	5	Sr-Y	2,5	Eu-Gd	30
K-Ca	10	Y-Zr	4	Cd-Tb	7
				Tb-Dy-Ho-Er	
				-Tu-Yb je	7
				Yb-Cp	6
				Cp-Hf	20

Von den 28 Variationsfaktoren, welche durch die Standardelemente pro Differenz von Ordnungszahl zu Ordnungszahl festgelegt sind, sind nur 3 von der Größenordnung 10^2 , der normale Faktor scheint sogar unter 30 zu liegen.

Gehen wir nun zu den Häufigkeitszahlen der restlichen Elemente über, so sind von den festgestellten Regelmäßigkeiten sehr verdächtigweise keine mehr vorhanden. Teilweise stimmt die Regel von der ge-

¹⁾ Darauf wird später in dieser Arbeit noch näher eingetreten, S. 281 ff.

raden Zahl, teilweise hat sie ebensoviele markante Ausnahmen. Der Variationsfaktor, welcher sich vorher innerhalb mäßiger Grenzen hielt, steigt teilweise ins ungeheure (10^5) und hat im allgemeinen sehr viel größeren Wert als innerhalb der Standardschätzungswerte. Der Einwurf, daß z. B. mit steigender Ordnungszahl derartig chaotische Verhältnisse eintreten, ist nicht stichhaltig, da im Bereiche der seltenen Erden ein ziemliches Bruchstück des Systems innerhalb höherer Ordnungszahlen bekannt ist, welches sich ebenso normal verhält, wie der gutbekannte Anfang des Systems. Selbst wenn wir von den früher besprochenen Fehlerquellen nichts wüßten, läßt sich erkennen, daß in diesen Zahlen ein systematischer Fehler vorhanden ist, welcher in Beziehung steht mit dem periodischen System.

Die Standardwerte der Häufigkeitszahlen zeigen aber, daß die Häufigkeitszahlen offenbar mit dem periodischen System keinen Zusammenhang haben, fallen doch z. B. gerade die deutlich häufigsten Elemente O-Si-Fe nicht in eine natürliche Gruppe. Nur die Häufigkeitswerte, deren Schätzung fraglich, ja teilweise sehr fraglich ist, zeigen deutliche Beziehungen zum periodischen System, was besonders auffällt bei der durchgehenden Seltenheit der Edelgase, ferner der Edelmetalle usw. Betrachten wir die Verbindungslinien der Elemente, welche natürlichen Gruppen zugehören, so konstatieren wir, daß mit einigen wenigen Ausnahmen der Verlauf dieser Verbindungslinien untereinander einigermaßen parallele Tendenz hat und in ihrer Gesamtheit diese Tendenz wiederum parallel geht zur Abnahmetendenz der Standardwerte. Ganz offenbar gehören diese Werte in das gleiche Entwicklungssystem der Standardwerte und wurden die Schätzungswerte durch einen Schätzungsfehler verschoben, dessen Größe für die Einzelglieder einer geochemischen Gruppe ungefähr gleich ist. Durch Multiplikation der geochemisch zusammengehörenden Werte mit einem bestimmten Fehlerfaktor lassen sich dieselben mit einigen wenigen Ausnahmen in den Entwicklungsbereich der Standardwerte hineinbringen. Die Edelmetallgruppe umfaßt teilweise Elemente, welche im periodischen System aufeinander folgen. Die Variationsfaktoren zwischen diesen Elementen sind nach vorliegenden Schätzungen die folgenden:

Ru—Rh	3	Os—Ir	2
Rh—Pd	60	Ir—Pt	17

Alle diese Tatsachen sprechen dafür, daß diese abweichenden Schätzungsergebnisse durch besondere Schätzungsfehler gewissermaßen aus dem normalen Kurvenverlauf verschoben sind.

Wir können außerdem noch folgende Überlegung machen: Wir haben hingewiesen auf die auffällige Parallelität, welche zwischen der Regel von der geraden Zahl und gewissen Kernbaugesetzen besteht. Man darf daraus den wahrscheinlichen Schluß ziehen, daß Abweichungen von der Regel der geraden Zahl bei den Häufigkeitswerten begleitet sein sollten von analogen Abweichungen auch bei den Kernbauregeln. Abgesehen von den Elementen 1—8, wo die Regel der geraden Zahl bei den Kernbausteinen nicht auftritt, verhalten sich die fehlbaren Elemente ganz regelhaft. Alle diese Umstände machen es höchst wahrscheinlich, daß die abnormalen Schätzungswerte und damit verbundenen abnormalen Ausschlägen der Häufigkeitskurve kaum die wirklichen absoluten Werte wiedergeben, sei es nun, daß denselben effektive Schätzungsfehler der Erdzusammensetzung zugrunde liegen, sei es, daß das berechnete Erdmittel immer noch gewisse Defekte gegenüber einem absoluteren kosmischen Idealmittel aufweist. Untersuchen wir nun, welche Veränderungen die Häufigkeitskurve erleiden muß, wenn wir alle diejenigen Schätzungen ausmerzen, welche so stark gegen die sonst so deutlichen angeführten Regelmäßigkeiten verstoßen, daß man mit einiger Wahrscheinlichkeit deren Falschheit feststellen kann. An deren Stelle setzen wir die theoretischen Häufigkeitswerte, welche gemäß diesen Regelmäßigkeiten einigermaßen festgelegt sind. Es ist dies gewissermaßen eine Eichung der unsicheren Schätzungswerte von Gruppe II und III an Hand der bestbekannten Standardwerte vermittelt der Regel von der geraden Zahl und der Regel, daß der Variationsfaktor von Element zu Element keine größeren maximalen Werte besitzen kann als 10^2 — 10^3 . Gleichzeitig beschränken wir uns nur auf die allernotwendigsten Änderungen, um diese Bedingungen zu erfüllen. Außerdem wird für die erste Periode die Regel der geraden Zahl nicht angewandt.

Unter diesen Umständen muß bei den Elementen der Gruppe II nur die Stellung der Elemente Se, Te verändert werden. In der Gruppe III ergeben sich folgende Veränderungen:

Höherbewertung der gesamten Edelgasgruppe	He, Ne, A, Kr, X
„ der gesamten Edelmetallgruppe . .	Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt
„ der Elementgruppe	Sc, Ga, Ge, Zn

Die restlichen Schätzungswerte brauchen nicht verändert zu werden. Eine nähere Betrachtung der fehlbaren Elemente zeigt, daß darin die Se-Te-Gruppe, und die Edelmetallgruppe insofern eine gesonderte Stellung einnehmen, als sich leicht nachweisen läßt, daß bei der Berechnung des Erdmittelwertes aus dem Rindenmittel, welches wir für

diese Elemente als provisorisches Ausgangsmaterial eingesetzt haben, gerade diese Elemente eine empfindliche Höherbewertung erfahren müssen.

Edelmetallgruppe. Infolge relativer chemischer Trägheit und gleichzeitigen hohen spezifischen Gewichtes, überwiegt bei diesen Elementen über anderweitige Differentiationsbestrebungen vor allem eine allgemeine geozentrische Wanderungstendenz. Infolgedessen muß auch der metallische Erdkern einen nennenswerten Gehalt an diesen Elementen aufweisen, welcher in unseren obigen Zahlen nicht berücksichtigt ist. Die wenigen Untersuchungen, welche zur Bestätigung derartiger Schlußfolgerungen an Eisenmeteoriten unternommen wurden, ergeben in der Tat einen merklichen Prozentgehalt dieser Metalle. G. P. MERILL fand bei zwei Bestimmungen an solchen Meteoriten folgende Prozentgehalte¹⁾:

	Ru	Ir	Pt
I	0,014	0,028	0,016
II	0,0009	0,0011	0,0002

Natürlich sind diese Bestimmungen statistisch noch zu wenig belegt, als daß man mehr als ungefähre Angaben über die Wichtigkeit und Häufigkeit der Edelmetalle im Erdmittel machen könnte. Hält man sich an die Bestimmung, welche den geringeren Gehalt ergibt und setzt man den Mittelwert $\frac{\text{Ir Pt}}{2}$ in Beziehung zum mittleren Ni-Wert der Eisenmeteorite, so ergibt sich daraus ein atomares Verhältnis von Ni:Edelmetall wie 1:50 000. Da Ni die Häufigkeitszahl 10^8 besitzt, käme nach dieser Überschlagsrechnung dem Edelmetall im Erdmittel eine Häufigkeitszahl von etwa 10^4 zu, ein Wert, der sogar noch eher über dem Häufigkeitsbereich liegt, den man lithophilen Elementen mit ähnlicher Ordnungszahl schätzungsweise zuweist.

Se-Te-Gruppe. Das Abnormale dieser Zahlen liegt darin, daß diese Elemente trotz gerader Atomnummer seltener zu sein scheinen als die benachbarten Elemente mit ungerader Nummer. Zeichnen wir die Kurve nur für das Rindenmittel, so ergibt sich auch für S ein abnormales Minimum. Infolge der ganz ausgesprochenen Häufigkeit von S bei den Meteoriten korrigiert sich im Erdmittel die Stellung von S. Es muß sogar damit gerechnet werden, daß dem Element S eine noch bedeutendere Rolle zukommt, als sich aus den Meteoritenanalysen berechnen läßt, weil eine starke Möglichkeit vorhanden ist, daß die Schwefelverbindungen beim Meteoritenfall ausgeröstet werden.

¹⁾ G. P. MERILL, Chem. Zbl 2 (1913), 303.

Eigentümliche Korrosionsräume, welche bei gewissen Meteoriten festgestellt wurden, sprechen dafür, daß in denselben vor dem Fall Schwefeleisenverbindungen vorhanden gewesen waren. Trotzdem über das Vorkommen der höheren Homologen von S bei den Meteoriten keine näheren Schätzungen zu existieren scheinen, so ist aus geochemischen Gründen wahrscheinlich, daß entsprechend der beträchtlichen Mehrbewertung des S im Erdmittel auch die Häufigkeitszahlen von Se und Te eine wesentliche Verbesserung zu erfahren haben.

Für die besprochenen Elemente kann man deshalb ohne weiteres annehmen, daß deren abnormale Stellung korrigiert wird, sobald man von den Rindenmittelzahlen zu den Erdmittelzahlen übergeht. Es bleiben demnach als fragwürdige Schätzungskorrekturen nur die Höherbewertung der Edelgaselemente und der Elementgruppe Sc, Ga, Ge, Zn, für welche keine derartigen Gründe stichhaltig sind.

Die Elementgruppe Sc, Ga, Ge, Zn. Um die hier vorliegenden Schätzungskomplikationen zu erklären, wollen wir mit einem Hinweis auf die Entdeckung des Elementes Hafnium beginnen. Dieses Element war nicht aufzufinden, bis man entdeckte, daß es sich in den Zirkonmineralien versteckte oder „getarnt“ war, wie sich V.M. GOLDSCHMIDT treffend ausdrückt. Damit wurde das Element Hf von einem Tag auf den anderen von einem unauffindbar seltenen Element zu einem relativ häufigen Element. Jedermann, der mit den Methoden der geochemischen Analyse vertraut ist, wird sich Rechenschaft darüber geben, daß derartige Tarnungserscheinungen die Schätzungsergebnisse weitgehend beeinflussen können und zwar im Sinne einer Häufigkeitsunterschätzung der getarnten Elemente (dies hat auch GOLDSCHMIDT verschiedentlich betont). Ein für Schätzungen besonders schwieriger Fall von Tarnung liegt dann vor, wenn ein relativ seltenes Element sich hinter einem relativ sehr häufigen Element versteckt.

Sc ist gerade ein derartiges Beispiel. Als Übergangsglied zwischen Al und den seltenen Erden, geht es geochemisch vorzüglich mit Al. Da Aluminiumsilikate praktisch den größten Teil der Erdrinde ausmachen, ist Sc fast überall zu finden, wie G. EBERHARD¹⁾ spektrographisch nachgewiesen hat. Es ist jedoch wegen dieser allgegenwärtigen Verteilung als relativ seltenes Element nirgends gewichtsanalytisch nachzuweisen. Auch aus den Sternspektras ist zu ersehen, daß Sc kein so sehr seltenes Element sein kann. Während man früher Sc zu den allerseltensten Elementen zählte, sah man sich gezwungen, gestützt auf diesen Nachweis eines weitverteilten Vorkommens die

¹⁾ G. EBERHARD, Sitzber. Berl. Akad. 1908.

absolute Häufigkeitszahl zu erhöhen. Aber selbst der korrigierte neue Wert ergibt noch den abnormal großen Variationsfaktor von 40000 zu Ca. Man müßte nach obigem Rektifikationsvorgehen dem Element Sc eine Häufigkeitszahl von der Größenordnung von etwa 10^6 zuschreiben, womit das Element bereits an die Grenze des analytisch Faßbaren innerhalb des Gesteinschemismus heranrückt. Da dieser analytische Nachweis bisher noch nicht geglückt ist, begnügen wir uns mit einer etwa 50fachen Heraufsetzung in die Größenordnung 10^5 .

Ganz Analoges wie für Sc gilt für die Schätzung von Ga. Ga ist wie Sc ein höheres Homolog von Al und wird durch Isomorphiebeziehungen mit Al zu einem allgegenwärtigen, fein verteilten Element, bei welchem die durch diese Verteilung festgelegten Massen die spärlichen Lagerstätten weit überwiegen. Auch Ga konnte spektrographisch weithin nachgewiesen werden und damit sind die auf Lagerstättenvergleich abstellenden Häufigkeitseinschätzungen absolut hinfällig. Die relative Seltenheit von Ga und Sc ist offenbar nur eine scheinbare, welche verursacht wird durch die Isomorphiebeziehungen zwischen den Gruppen Ga_2O_3 , Sc_2O_3 und Al_2O_3 .

Ge wurde abgeschätzt an Hand seiner geochemischen Beziehungen zu Sn. Gleichzeitig ist Ge aber ein höheres Homologon von Si, welches seinerseits wieder allüberall vorkommt. Es besteht deshalb dringender Verdacht, daß die geochemische Beziehung zu Sn in bezug auf Masse nur eine ganz untergeordnete ist, im Vergleich zur Beziehung Si—Ge, daher auch der wider alle Regeln gehende Verlauf der Linie Ge—Sn.¹⁾ Auch diese Tarnung hat sich ganz neuerdings bestätigt, indem die sehr weite Verbreitung von Ge spektrographisch nachgewiesen werden konnte²⁾, womit die bisherigen Schätzungen hinfällig werden und stark gesteigerte Häufigkeit denkbar wird.

Um Zn die korrigierte Stellung zuzuweisen, genügt die Höherbewertung innerhalb des Verhältnisses 1:10, also innerhalb der Fehlergrenzen. Zn ist ein höheres Homologon zu Mg, und es ist vielleicht nicht ausgeschlossen, daß eine daraus resultierende Verwandtschaft eine Affinität zur Silikatschmelze bedingt, welche zu einer Unterbewertung der Stellung von Zn führen kann.

Edelgasgruppe. Es ist sicher kein zufälliges Zusammentreffen, daß gerade diese Gruppe, welche die stärkste Korrektur erfordert, auch in chemischer Beziehung eine absolute Ausnahmestellung einnimmt. Infolge absoluter chemischer Passivität und gasförmigen Charakters

¹⁾ Vgl. Fig. 1 Diagramm I.

²⁾ J. PAPISH, New occurrences of Germanium, Econ. Geol. 1928.

kennen wir keine Lagerstätten, können also über die Differentiationstendenzen nichts aussagen, es sei denn, daß für diese Elemente infolge ihres passiven Benehmens und gleichzeitig geringen spez. Gew. eine zentrifugale Wanderungstendenz im Schwerefeld wahrscheinlich ist. In der Tat sind diese Elemente in der Atmosphäre in merklichen Konzentrationen vorhanden. Die vorhandenen Schätzungszahlen stellen ausschließlich auf den Gehalt der Luft an diesen Elementen ab. Es muß aber immerhin mit anderen Vorkommnissen gerechnet werden. Man wird berücksichtigen müssen, daß an diese Elemente sich kein besonderes technisches Interesse knüpft und daß dieselben sich infolge ihrer Passivität leicht der chemischen Feststellung entziehen.

Die Edelgase wurden als Gesamtgruppe (unter Bezeichnung Argon) hin und wieder bei vulkanischen Exhalationen nachgewiesen. Für He sind jedoch noch positivere Beweise eines verbreiteteren Vorkommens vorhanden. So konnte in den Petroleumfeldern die Existenz größerer He-Mengen festgestellt werden. In jüngster Zeit unternommene Versuche betreffs Atomzertrümmerungen ergaben häufig meßbare He-Mengen in der Apparatur. Die Kontrolle stellte dann aber meist fest, daß es sich zweifellos um bereits vorher vorhandenes He handelte, daß also He in der Materie unauffällig ziemlich verbreitet zu sein scheint. Aus der Spektralanalyse der Sterne scheint eine sehr bedeutende Rolle des He im Universum feststellbar. Für die restlichen Edelgase fehlen jedoch vorläufig Anhaltspunkte, wo die vermuteten Mehrmengen auf der Erde versteckt sein könnten.

Trotzdem wird man sich schwer dazu verstehen können, diesen Elementen in bezug auf Häufigkeit eine ganz abnormale Stellung zuzuerkennen, wenn man berücksichtigt, daß für die Mehrzahl der übrigen Elemente gewisse Häufigkeitsregelhaftigkeiten sicherstehen und daß bei den restlichen Elementen, wo diese Regelhaftigkeiten, wegen vorhandener Unsicherheiten vorläufig nicht bewiesen werden können, doch alle Voraussetzungen dafür zu bestehen scheinen. Es scheint ein viel zu großer Zufall, daß sich gerade hier eine durchgehende Häufigkeitssonderstellung für eine ganze Elementgruppe des natürlichen Systems ergibt, wo doch alle restlichen Häufigkeitszahlen dartun, daß die absolute Atomhäufigkeit mit dem periodischen System der Hüllelektronen keinen näheren Zusammenhang hat. Es ist viel naheliegender, anzunehmen, daß aus irgendwelchen, nicht leicht zu übersehenden Gründen die besonderen chemischen Eigenschaften zu einer scheinbaren absoluten Seltenheit für den menschlichen Beobachter führen. Außerdem ist diese geschätzte Seltenheit besonders

paradox, weil man vermittelst des Massenspektrographen gerade für die höheren Homologen der Edelgase eine besonders große Anzahl von Isotopen festgestellt hat. Man sollte logischerweise annehmen können, daß die Chancen der Häufigkeit wachsen mit der wachsenden Anzahl möglicher Kernstrukturen.

Da man aber vorderhand keine Anhaltspunkte darüber hat, daß die geforderten Quantitäten dieser Gase irgendwie versteckt auf der Erde vorhanden sind, wird man auch die Möglichkeit einer kosmischen Abwanderung erwägen müssen.¹⁾ Es steht fest, daß gasförmige Phasen von einem kosmischen Massenkörper mit geringer Attraktionskraft abwandern können. Wir müssen ferner annehmen, daß die Erde einen flüssigen bis gasförmigen Zustand durchgemacht hat, mit entsprechendem bedeutend größeren Durchmesser und entsprechend erleichterten Abwanderungsmöglichkeiten der in den Außenzonen angereicherten gasförmigen Phasen. Es scheint wahrscheinlich, daß für die Edelgasgruppe infolge ihrer besonderen chemischen Eigenschaften besondere zentrifugale Differentiationstendenzen bestanden haben und damit die Möglichkeit einer starken kosmischen Abwanderung. Wenn es einmal gelingen wird, die Linien der Edelgase in den Sternspektren zu identifizieren, wird es möglich sein, neue Anhaltspunkte über die wahre Häufigkeit der Edelgase zu gewinnen. Bis dahin müssen die Schätzungszahlen für diese Elemente als fraglich bezeichnet werden und können dieselben kaum zu theoretischen Betrachtungen zugezogen werden. Nichtsdestoweniger wurde denselben im Diagramm eine provisorische Stellung zugewiesen, in der Meinung, daß diese (eventuell allerdings nur kosmische Bedeutung habende) Einordnung so lange als wahrscheinlichste aller Annahmen erscheint, als nicht klare Beweise dafür vorhanden sind, daß auch im Kosmos diese Elemente äußerst selten sind.

Ms, Re, Il. Auch diesen, bisher mehr nur andeutungsweise bekanntgewordenen Elementen kann nach vorstehendem Vorgehen eine Häufigkeitszahl zugeordnet werden, welche ungefähr zwischen 10^2 und 10^4 zu liegen kommt. Trotzdem deren Auffindung so große Schwierigkeiten bereitet, scheint eine derartige Häufigkeit im Bereiche des Möglichen zu liegen, weil auch hier eine feine Dispersion infolge Tarnung in weitverbreiteten Verbindungen wahrscheinlich ist. (Mn-Homologe; Mn ist in allen Gesteinsanalysen nachweisbar.)

Die vorstehenden Betrachtungen zeigen, daß die eingeführten starken Korrekturen (bzw. theoretische Häufigkeitszuordnungen ohne genügende praktische Belege an Hand festgestellten Vorkommnissen)

¹⁾ Auf diese Möglichkeit hat auch schon ASTON hingewiesen (l. c.).

sich zur Hauptsache auf 11 Elemente beziehen, welche wiederum in zwei Spezialgruppen einteilbar sind. Die Elementgruppe

Sc, Ge, Ga, Ms, Re, Il

sind Elemente, welche geochemisch dadurch ausgezeichnet sind, daß sie meistens keine selbständigen Mineralien und Lagerstätten bilden, sondern in ihrer Hauptmasse in getarntem Zustande auftreten. Da sich dieselben hinter sehr verbreiteten Elementen verstecken, führt dies zu einer feinen Dispersion in der Gesamtmaterie, speziell der Silikatschmelze, so daß der Nachweis und auch die Schätzung sehr erschwert ist. Für alle diese Elemente scheint eine eventuell recht sensible Erhöhung der Häufigkeitszahl gut denkbar und teilweise sogar notwendig nach den bisherigen Erfahrungen. Es ist zu erwarten, daß verfeinerte Untersuchungsmethoden bei diesen Elementen die in beistehendem Diagramm festgelegten neuen Häufigkeitszahlen auch praktisch belegen. Mehr Bedenken erregt vorderhand die geforderte Mehrbewertung der 5 Elemente der Edelgasgruppe. Es muß aber ohne weiteres damit gerechnet werden, daß diese Seltenheit nur eine scheinbare ist, bedingt durch die besonderen Eigenschaften dieser Stoffe, welche zu besonderen Differentiationswegen führen können.

Da im Grunde genommen der Gruppenfehler für eine allfällige Fehlschätzung der Einzelelemente verantwortlich ist, so ist die Unsicherheit, welche durch unsere Korrekturen in die Häufigkeitkurve gebracht wird, nur als zweifache Korrektur anzurechnen und nicht als 11fache. Dies heißt, daß die Ausgangskurve prinzipiell schon weitgehend der korrigierten Kurve von Diagramm II verwandt ist. Man muß dies betonen, weil eine einfache Betrachtung der graphischen Bilder leicht den Eindruck erwecken kann, als habe eine fundamentale Änderung stattgehabt. Da die Änderung außerdem nur auf Elemente Bezug hat, deren geochemische Schätzungsmöglichkeit recht fraglich ist, kann man für die neue Kurve rein schätzungstechnisch einen ebenso großen Wahrheitsgehalt annehmen wie für die alte. Da aber in der neuen Kurve gewisse Regelmäßigkeiten gewahrt werden, von welchen man mit einigem Recht annehmen kann, daß sie wahrscheinlich mehr oder weniger durchgängige Gültigkeit haben, dürfte die zweite Kurve den tatsächlichen Verhältnissen sehr viel näher kommen als die erste.¹⁾

¹⁾ In der Kurve wurde in Diagramm II für H ein höherer Wert eingesetzt als in Diagramm I, weil verschiedene geochemische und kosmische Gründe dafür sprechen, die hier nicht weiter erörtert werden müssen.

Sieht man von den Elementen ab, welche infolge radioaktiven Zerfalls selten sind, so zeigt die neue Kurve, daß die Häufigkeitsschwankungen anscheinend doch nicht die Werte erreichen, welche bisher angenommen wurden (statt 10^{14} etwa 10^8 — 10^{10}). Von fundamentalerer Bedeutung ist aber die Tatsache, daß die korrigierten Werte in der Tat die Existenz eines neuen periodischen Systems offenbaren und daß die Zwischenräume zwischen den bereits früher erkannten Maximas die Anzeichen und Charakteristika von regelhaft eingesenkten Zwischenperioden besitzen. Daraus muß man die äußerst wichtige Folgerung ziehen, daß auch die Atomkerne ganz analog wie die Hülle der Außenelektronen Strukturperioden aufweisen, welche zahlenmäßig genau definierte Längen besitzen.

Im Bereiche Sr—Zr scheint es nach dem vorliegenden Material fragwürdig, wo die Periodengrenze hinfällt. Obwohl die neuesten Schätzungen (im Gegensatz zu früheren, siehe Note 5, S. 258) Zr etwas wichtiger erscheinen lassen als Sr, ist der Verfasser der Ansicht, daß das bestimmende Maximum wahrscheinlich bei Sr liegt, weil auch hier infolge der weitgehenden Tarnung von Sr in Ca-Silikaten Unterschätzungen von Sr möglich sind. Zirkon bildet ein petrographisch und gesteinsmikroskopisch sehr auffälliges Mineral. Man erkennt deshalb sofort aus dem mikroskopischen Bild, ob das Gestein nennenswerte Zirkonmengen enthält. Der Gesteinsanalytiker wird sofort auf zirkonhaltige und zirkonreiche Gesteine hingeleitet. Für den größeren oder geringeren Sr-Gehalt der Gesteine besteht dagegen kein mikroskopisches Anzeichen. Der Sr-Gehalt der Gesteine versteckt sich infolge Isomorphiebeziehungen von Sr zu Ca. Damit besteht für den Analytiker keine Wegleitung für Sr. Weil nun in der normalen Gesteinsanalyse weder Sr noch Zr bestimmt werden, könnte dies ein Grund sein, daß die Bedeutung von Sr gegenüber von Zr unterschätzt wird. Vielleicht darf in diesem Zusammenhang auch noch darauf hingewiesen werden, daß die Sr-Linien im Sonnenspektrum bedeutend intensiver sind als die Zr-Linien.

Eine weitere störende Erscheinung der neuen Periodenkurve zeigt sich darin, daß z. B. die Periode Ba—W gegenüber dem vorhergehenden allgemeinen Abfall der Kurve unnatürlich gehoben erscheint. Hier müssen wir uns daran erinnern, daß wir in Ermangelung von etwas Besserem für die höheren Elemente die Verteilungswerte in der Erdrinde genommen haben und nicht das Erdmittel. Die Kurve bedarf deshalb noch einiger Korrekturen, welche vor allem darin bestehen, gerade diese Teile auf die für ein Erdmittel gültigen Werte zu reduzieren.

In Kurve III wurde deshalb versucht, diese infolge mangelnder Daten natürlich teilweise etwas hypothetischen Korrekturen vorzunehmen, gleichzeitig wurde in Kurve III ein rein logarithmischer Maßstab angewandt.

Die endgültige Kurve zeigt einen Abfall, der in seinem Anfang gegeben ist durch eine Gerade, welche durch die Maximas von OSiCa geht. Gegen das Ende des periodischen Systems scheint dieser Abfall etwas auszuflachen.

Es ist bekannt, daß die Perioden des natürlichen Systems formelhaften Charakter haben, nämlich:

	2	8 8	18 18	32
oder	4	16,4	36	64
oder	$4 \cdot 1^2$	$4 \cdot 2^2$	$4 \cdot 3^2$	$4 \cdot 4^2$

Auch das neue periodische System zeigt derartig einfache Zahlengesetze. Die Maximas haben folgende Ordnungszahlen:

O	Si	Ca	Fe	Sr	Sn	Ba	W	Pb	U
8	14	20	26	38	50	56	74	82	92
Diff.	6	6	6	2·6	2·6	6	3·6	8	10

Auffallen muß auf den ersten Blick das ständige Sichwiederholen der Zahl 6. Eine Ausnahme davon bildet die erste Periode 0—8, ferner die beiden Perioden oberhalb W. Oberhalb W können Zweifel über die Periodenabgrenzung aufkommen. U hat zweifellos eine bevorzugte Stellung als Element mit der höchsten Ordnungszahl. Seine Häufigkeit wurde im allgemeinen früher höher bewertet als diejenige des Th. Nach den neuesten Schätzungen glaubt man die Häufigkeit von Th höher stellen zu müssen. Wäre Th ein Glied des neuen periodischen Systems, so würden die letzten Perioden W—Pb—Th je die Werte 8 aufweisen.¹⁾

Nun darf man aber nicht vergessen, daß diese Endglieder des periodischen Systems dem radioaktiven Zerfall unterworfen sind. Es ist nicht gesagt, daß die Häufigkeitsverteilung, welche dieser radioaktive Zerfall hervorbringt, identisch zu sein braucht mit der Häufigkeitsverteilung, welche durch das neugefundene periodische Gesetz bedingt wird. U ist etwas weniger stabil als Th und verschwindet deshalb rascher. Je älter die Erdrinde ist, desto häufiger muß Th gegenüber U werden. Pb ist das Endprodukt der heutigen radioaktiven Zerfallsreihen und war früher vielleicht auch das Endprodukt noch

¹⁾ P. NIGGLI weist in seiner Arbeit (Fennia I. c.) auf derartige Möglichkeiten hin.

anderer heute ausgestorbener Reihen. Darum mußte der Häufigkeitswert von Pb besonders hoch werden und ist die Einreihung von Pb als gleichberechtigter Markstein in das neugefundene Periodizitätsgesetz nicht ohne weiteres berechtigt.

Der Verlauf der Häufigkeitsperiodizität in diesem Ordnungsbereich könnte dementsprechend folgendermaßen interpretiert werden: Falls Pb als normales Maximum nicht in Betracht kommt, müßte das natürliche Häufigkeitsmaximum auf Hg fallen. Bilden wir aber die Periodizitätsreihe mit Hg und U als Glieder, so erhalten wir:

W	Hg	U
74	80	92
6	2·6	

also Zahlen, welche zu den übrigen Periodenzahlen passen.

Betrachtet man den Verlauf der Häufigkeitskurve, so fällt einem auf, daß die Periode 1—8 wie eine Art Vorspiel vor der abfallenden Entwicklung steht, welche bei Sauerstoff einsetzt. Ferner fällt einem auf, daß die Periodenmaximas bei Hg, bei Sn und bis zu einem gewissen Grade auch bei Ca im Vergleich zu den nebenstehenden Maximas eher eine untergeordnete Rolle spielen. Diese Unterperioden stehen gesetzmäßig zwischen den andern, indem sie die erste, vierte, siebente und zehnte Periode bilden. Zählen wir diese Unterperioden nicht, so lassen sich die anderen Perioden folgendermaßen darstellen:

	O	Si		O-Si
	8	14		$1·6 = 6·1^2$
		6		
	Si	Fe	Sr	Si-Sr
	14	26	38	$4·6 = 6·2^2$
	2·6	2·6		
Sr	Ba	W	U	Sr-U
38	56	74	92	$9·6 = 6·3^2$
3·6	3·6	3·6		

Man erhält dergestalt eine analoge Formulierung des Periodengesetzes des Kernbaues wie man sie vom Periodengesetz der Außenelektronen her kennt.

Es liegt nahe noch nach anderen Bestätigungen des neuen Periodizitätsgesetzes zu suchen. Man findet eine derartige unabhängige Bestätigung in Zahlenregelmäßigkeiten, welche in den Isotopenlisten zum Ausdruck kommen. Bei sehr vielen Elementen ist die Zahl der Kernelektronen gerade halb so groß wie die Ordnungszahl, d. h. in diesen Kernen kommt auf je zwei positive Ladungen ein negatives Elektron. Bei gewissen Elementen, und zwar mit steigendem Maße, je höher die Ordnungszahl, kommen mehr Kernelektronen vor, als der halben Ordnungszahl entspricht. Da das Atomgewicht nicht mehr

gleich ist der doppelten Ordnungszahl, sondern größer, müssen in diesen Kernen noch weitere Protonen vorhanden sein, welche durch je ein Elektron neutralisiert sind. Diese zusätzlichen Elektronen wollen wir als Additionselektronen bezeichnen. Wir können deren Zahl für sämtliche Elemente berechnen und zwar ist, wenn wir mit A das Atomgewicht bezeichnen, mit Z die Ordnungszahl und mit E_1 diese Additionselektronen:

$$E_1 = A - 2Z.$$

Berechnet man aus den Atomgewichten für sämtliche Elemente die mittlere Additionszahl und zeichnet das Ergebnis graphisch auf, indem die Ordnungszahlen auf der Abszisse abgetragen werden und die so ermittelte Anzahl der Additionselektronen als Ordinaten, so erhalten wir das Diagramm I (Fig. 2). Aus der Kurve dieser Additionszahlen liest man folgende Gesetzmäßigkeiten ab. Die Aufbauentwicklung der Atomkerne zeigt eine deutliche strukturelle Dreiteilung, nämlich:

Periode 1—8. Innerhalb dieses Abschnittes zeigt die Additionsfähigkeit der Einzelkerne keine Gesetzmäßigkeit in bezug auf Gerad- oder Ungeradzahligkeit der Ordnungszahl.

Periode 8—28. Innerhalb dieses Abschnittes finden wir die ausgeprägte Gesetzmäßigkeit, daß das durchschnittliche Additionsvermögen der Kerne mit gerader Ordnungszahl im allgemeinen kleiner ist, als das Additionsvermögen der benachbarten ungeradzahligten Kerntypen.

Periode 28—92. Von Element 28 an steigt das Additionsvermögen beständig an, aber so, daß in der Regel die durchschnittliche minimale Additionsfähigkeit von nun an bei den ungeradzahlig numerierten Kerntypen liegt.

Infolge der Arbeiten von ASTON ist es heute möglich, an Hand der Isotopen der einzelnen Elemente, die geschilderte Additionskurve in ihre Feinstruktur aufzulösen. Wir erhalten dann das genauere Bild von Diagramm II, Fig. 2). Diagramm II offenbart einen deutlich treppenartigen Aufstieg der Additionsfähigkeit, in welchem eine periodenhafte Gesetzmäßigkeit durchbricht. Wir beobachten eine erste Treppenstufe, welche mit A einsetzt und bis Ni reicht. Die zweite Treppenstufe setzt ungefähr mit Ge ein und schließt mit Mo . Die dritte Treppenstufe umfaßt Te bis Sm und die vierte Treppenstufe endlich scheint sich bei den Elementen W — Au auszubilden. Es muß sofort auffallen, daß die Zahl dieser Treppenperioden genau übereinstimmt mit den Hauptperioden, welche wir aus den Häufigkeitszahlen erkannt haben. Auch fallen die dortigen Merkelemente in

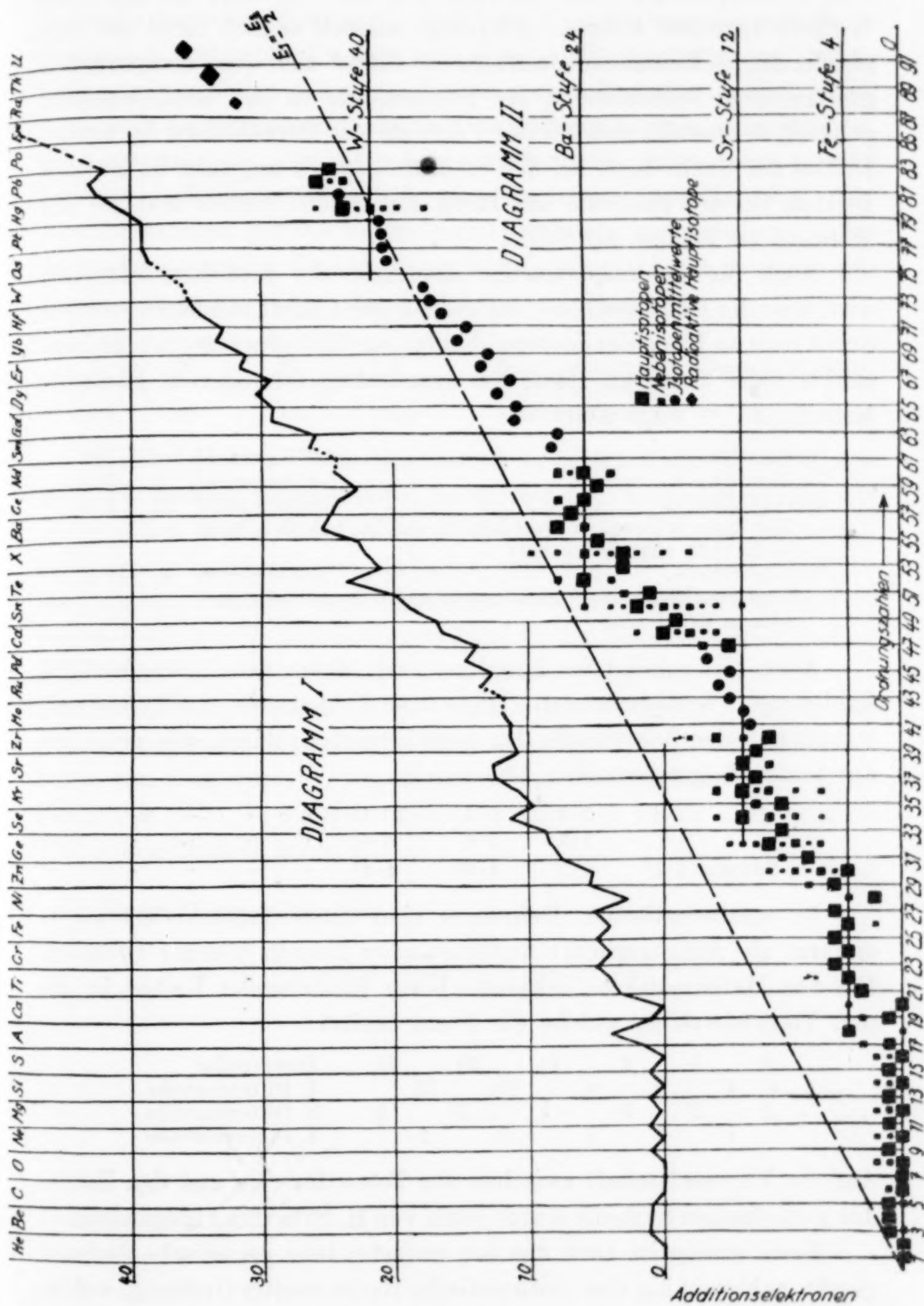


Fig. 2

diese Stufen, so daß man von einer Fe, einer Sr, einer Ba und einer W-Stufe sprechen könnte. Allerdings handelt es sich nicht um eine gleichmäßige Koinzidenz, sondern es macht sich eine einigermaßen gesetzmäßige Verschiebung der Treppenstufe zu den Merkelementen geltend, dergestalt, daß bei der Fe-Stufe das Merkelement im letzten Drittel der Stufe liegt, bei der Sr-Stufe liegt es ungefähr im zweiten Drittel, bei der Ba-Stufe am Ende des ersten Drittels und bei der W-Stufe zu Beginn der Stufe.

Auch für das treppenartige Ansteigen der Additionselektronen wird man die Frage nach der zahlenmäßigen Charakterisierung stellen. Sucht man an Hand des Isotopendiagramms die bevorzugten Additionszahlen jeder Stufe an Hand der geradzahlig numerierten Elemente festzulegen, so zeigt sich:

Erste Stufe	Additionszahl	4	1·4
Zweite Stufe	Additionszahl	12	3·4
Dritte Stufe	Additionszahl	24	6·4
(Man kann schwanken zwischen 24 und 26, jedoch scheint die Zahl 24 eher bevorzugt)			
Vierte Stufe	Additionszahl	40	10·4
(Interpolation, da noch keine massenspektrographische Aufnahmen existieren)			

Auch hier scheint die Zunahme nach einem ganz gesetzmäßigen Zahlengesetz fortzuschreiten. Diese neue Zahlenreihe ist offenbar verwandt mit der Zahlenreihe des periodischen Systems, wie man sich am besten folgendermaßen klar macht:

	1·4	3·4	6·4	10·4
		1·4	3·4	6·4
Summa	4·1 ²	4·2 ²	4·3 ²	4·4 ²

In mathematischer Definition sind diese Zahlenreihen nichts anderes als Anfangsglieder arithmetischer Reihen höherer Ordnung. Die den Mathematikern bekannte Form vorstehender Reihen ist die sog. Tetraëderreihe, welche die Form besitzt:

0	1	4	10	20	35	Hauptreihe
	1	3	6	10	15	1. Differenzreihe
1		2	3	4	5	2. Differenzreihe
	1	1	1	1	1	3. Differenzreihe

Auf die Verwandtschaft zwischen der Tetraëderreihe und den Zahlen des periodischen Systems wurde auch von H. STINTZING hingewiesen.¹⁾

Ganz analog ist auch das neu aufgefundene periodische Sechsergesetz, zahlenmäßig eine arithmetische Reihe zweiter Ordnung, welche von einer arithmetischen Reihe dritter Ordnung abstammt. Die

¹⁾ H. STINTZING, Z. Phys. 34 (1925); 40 (1926).

Glieder dieser arithmetischen Reihe dritter Ordnung stellen die Gesamtzahl derjenigen Elektronen dar, welche nach Abzug der Additions-elektronen verbleibt. Da man sich diese Additionselektronen theoretisch gewissermaßen mit einem Proton vergesellschaftet denken kann, kann man sie zweckgemäß auch als einwertige Elektronen bezeichnen, im Gegensatz zu verbleibenden zweiwertigen, denen man gemäß früherer Definition gedanklich zwei Protonen zugesellt (E_2). Für diese Elektronen gilt die folgende Entwicklung; wobei jedoch infolge der vorausgehenden Periode 8 bei der Gesamtzahl der zweiwertigen Elektronen jedem Glied die Zahl 8 hinzuzufügen ist:

6 (+ 8)	30 (+ 8)	84 (+ 8)	(180)	Gesamtzahl von E_2
6	24	54	(96)	Periodenlänge der Kernperiodizität
6	18	30	42 (54)	2. Differenzreihe
12	12	12	(12)	3. Differenzreihe

Vorläufig scheint keine Möglichkeit zu bestehen, die Kernperioden an Hand weiterer Eigenschaften nachzuweisen. Vielleicht werden wir aber weitere Aufschlüsse darüber erhalten, wenn einmal die detaillierte Packungseffektkurve bekannt sein wird. Auf eine mögliche theoretische Deutung der vorstehend beschriebenen Kernstrukturperioden ist der Verfasser bereits 1922 in der Seite 2 zitierten Arbeit eingetreten. Da verschiedene theoretische Folgerungen, welche damals mehr den Charakter von Voraussagungen hatten, sich in der Zwischenzeit bestätigt haben (z. B. stufenartiger Verlauf der Additions-kurve von Diagramm II, Fig. 2), so hat die dort gegebene theoretische Erklärung nach raumgeometrischen Prinzipien heute noch größere Wahrscheinlichkeit erlangt.

Herrliberg-Zürich.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Juli 1930.

Der innere Aufbau fester sauerstoffhaltiger Salze bei höheren Temperaturen¹⁾

I. Mitteilung

Allgemeine theoretische Grundlagen

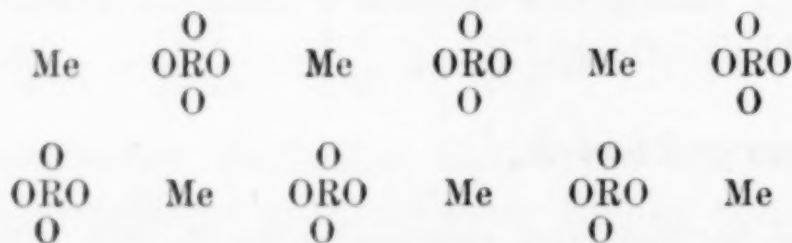
VON WILHELM JANDER

Mit einer Figur im Text

1. Die Grundtypen, in denen die festen sauerstoffhaltigen Salze auftreten

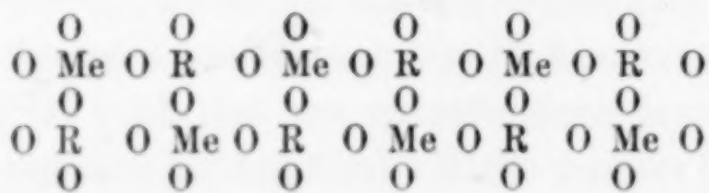
Bei den Kristallgittern fester sauerstoffhaltiger Salze, wobei unter „Salz“ alle Verbindungen vom Typ $\text{Me}_x\text{R}_y\text{O}_z$ ($\text{Me} = \text{Metall}$, $\text{R} = \text{Cl, S, W, Mo, N, P, Nb, C, Si, Al}$ usw.) gemeint sind, können vier ideale Grundtypen unterschieden werden, von denen aber bis jetzt erst zwei einwandfrei festgestellt wurden:

1. Typ. Die Struktur besteht aus einem reinen Ionengitter. Die Gitterpunkte werden vom Metallion Me , und dem Element R besetzt; die Sauerstoffe umgeben R unter Bildung eines Komplexions. Rein schematisch würde das bei einer Verbindung MeRO_4 folgendermaßen aussehen:



Dieser Fall ist recht häufig bei typischen Salzen wie NaClO_3 , NaNO_3 , CaCO_3 usw. bei Zimmertemperatur aufgefunden worden.

2. Typ. Die Gitterpunkte des Kristalls werden ebenfalls von Me , R und O besetzt. Der Abstand Me—O ist aber gleich oder recht ähnlich dem von R—O . Die Struktur ergibt folgendes schematisches Bild:



¹⁾ Ein Auszug aus diesem Gebiet wurde auf der Tagung der südwestdeutschen Chemiedozenten in Karlsruhe am 26. 4. 1930 vorgetragen.

Hier sind sehr häufig die Sauerstoffe nicht mehr so ohne weiteres einem bestimmten Element zuzuweisen. Man kann sowohl die Komplexe MeO_4 als auch RO_4 herauslesen. Außerdem haben die Sauerstoffe, die einander benachbart sind, den gleichen Abstand, während bei dem Typ 1 die Sauerstoffe innerhalb des Komplexes RO_4 sich näher befinden als die zweier verschiedener Komplexe. Das läßt sich ja leicht aus den beiden schematischen Bildern ablesen.

Als Beispiel eines solchen Aufbaus sei das von STEELE und DAVEY¹⁾ untersuchte Tricalciumaluminat, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, genannt.

Zwischen diesen beiden Grenztypen gibt es natürlich alle möglichen Übergänge, und es wird häufig schwierig sein, sich mehr für die eine oder andere Gruppe zu entscheiden. Als Beispiel, das nicht mehr ganz dem Idealtyp 2 entspricht, aber wohl ohne weiteres diesem zugeteilt werden kann, sei der Spinell genannt.²⁾ Hier könnte man zwar aus der Verschiedenheit der Abstände Mg—O und Al—O die Gruppe MgO_4 herauslesen, man wird aber vom chemischen Standpunkt ein Komplexion MgO_4 , sechsfach negativ geladen, ohne weiteres ablehnen. Auch das ZrSiO_4 , bei dem nach WYCKOFF und HENDRICKS³⁾ der Abstand Zr—O größer ist als der von Si—O , und man deshalb eine spezielle SiO_4 -Gruppe annehmen könnte, ist noch zum Typ 2 zu rechnen. Denn die Entfernungen der Sauerstoffe innerhalb einer SiO_4 -Gruppe und zwischen zwei verschiedenen sind zum mindesten sehr ähnlich, wenn nicht sogar gleich. Genau dasselbe gilt auch für eine Reihe von anderen Silikaten, die nach BRAGG⁴⁾ bekanntlich so aufgebaut sein sollen, daß die im Verhältnis zu den anderen Elementen großen Sauerstoffe ein Gitter dichtester Kugelpackung besetzen und die Lücken die anderen Elemente einnehmen. Auch diese können zum großen Teil noch zum Typ 2 gezählt werden.

3. Typ. Das Gitter setzt sich aus neutralen Molekülen zusammen. Diese Art, die bei organischen Verbindungen häufig vorkommt, ist bei sauerstoffhaltigen Salzen noch nicht in reiner Form aufgefunden worden. Sie dürfte zum mindesten bei Zimmertemperatur sehr selten sein.

4. Typ. Die Sauerstoffe sind im Kristall nicht als gleichwertig zu betrachten, sondern ein Teil von ihnen befindet sich näher am Me,

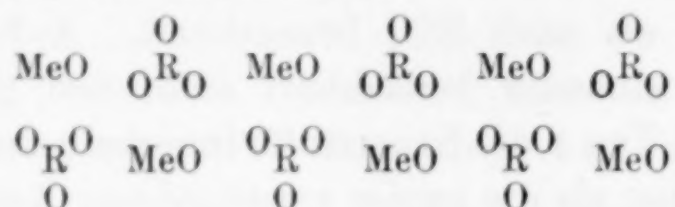
¹⁾ F. A. STEELE u. W. DAVEY, Journ. Am. Chem. Soc. **51** (1929), 2283; Z. Krist. **73** (1930), 17.

²⁾ W. L. BRAGG, Phil. Mag. **30** (1915), 305; HUGGINS, Phys. Rev. **21** (1923), 1915.

³⁾ R. W. G. WYCKOFF u. S. B. HENDRICKS, Z. Krist. **66** (1928), 73.

⁴⁾ W. L. BRAGG, Proc. Roy. Soc. London, **114** (1927), 450.

der andere näher am R. Schematisch können wir für eine Verbindung $\text{Me}^{\text{II}}\text{RO}_4$ folgendermaßen formulieren:



Das würde bedeuten, daß die einzelnen Gitterpunkte zwar von Me, R und O besetzt werden, daß wir aber noch Gruppen MeO und RO_3 unterscheiden können. Wenn wir eine solche Verbindung formelmäßig erfassen wollen, dürfen wir sie nicht mit der gewöhnlichen Komplexformel MeRO_4 schreiben, sondern müssen die alte dualistische Schreibweise von BERZELIUS, $\text{MeO} \cdot \text{RO}_3$, anwenden. Auch dieser Typ ist bis jetzt bei sauerstoffhaltigen Salzen noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen worden. Vom Olivin, Mg_2SiO_4 , wurde es zwar zeitweilig behauptet, später aber wieder bestritten.¹⁾ Dagegen konnte diese Art von ZACHARIASEN am Ammoniumfluorid verifiziert werden.²⁾ NH_4F kristallisiert so, daß ein Wasserstoff im Gegensatz zu den anderen eine besondere Lage einnimmt, so daß wir hier $\text{NH}_3 \cdot \text{HF}$ zu schreiben hätten. Typ 4 wollen wir für die sauerstoffhaltigen Verbindungen Doppeloxydgitter nennen.

Der Typ 4 wird wahrscheinlich bei Zimmertemperatur wenig vorkommen. Es ist aber zu erwarten, daß bei erhöhter Temperatur viele Verbindungen, besonders solche, die sich aus sehr schwachen Säuren und Basen aufbauen, in das Doppeloxydgitter übergehen können. Denn wir wissen, daß beim Erhitzen eines sauerstoffhaltigen Salzes von geeigneten Temperaturen an Zersetzung in Metalloxyd und Säureanhydrid eintritt. Das läßt sich bei Substanzen, bei denen das Säureanhydrid gasförmig ist, wie Karbonaten, Sulfaten, Nitraten und dergl., leicht verfolgen. Bei gewöhnlichen Drucken kann dabei der Zerfall vor dem Schmelzen, also im festen Zustande, vonstatten gehen, wie es allgemein bei den Karbonaten der Erdalkalien und der Schwermetalle der Fall ist. Aber auch die Verbindungen, bei denen das Säureanhydrid nicht oder kaum bis zu hohen Temperaturen flüchtig ist, wie Silikate, Wolframate oder Tantalate, müssen zum mindesten kurz oberhalb des Schmelzpunktes teilweise in die Einzeloxysse dissoziieren. Wenn auch noch keine quantitativen Untersuchungen vorliegen, so ist das doch leicht aus dem Zustandsdiagramm eines basisch reagierenden Oxyds mit einem sauer

¹⁾ F. RINNE u. Ch. BERNDT, Abh. d. Sächs. Ges. d. Wiss., Math. Phys. Kl. 38 (1921), 5; W. L. BRAGG u. G. B. BROWN, Z. Krist. 63 (1926), 122 u. 538.

²⁾ W. ZACHARIASEN, Z. phys. Chem. 127 (1927), 218.

reagierenden zu erkennen. Bei der Zusammensetzung der Verbindung tritt fast niemals eine scharfe Spitze, wie es Fig. 1a zeigt, sondern ein mehr oder weniger flaches

Maximum auf, wie es in Fig. 1b veranschaulicht ist. Diese Maxima¹⁾ lassen sich nur durch eine teilweise Dissoziation in die Einzeloxyde erklären. Es ist demnach zu erwarten, und das hat sich auch bestätigt, daß bei einzelnen Verbindungen unter-

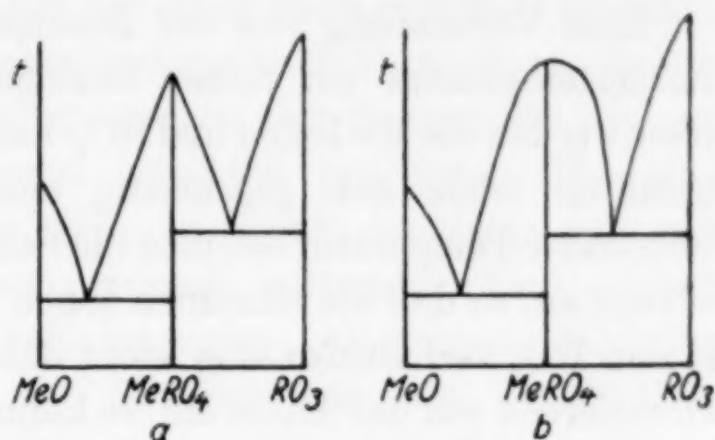


Fig. 1

halb des Schmelzpunktes eine solche Dissoziation im Kristall angedeutet ist. Das kommt aber auf das gleiche hinaus, wie die zuerst gemachte Angabe, daß der Sauerstoff ungleichwertig ist und ein Teil näher am Me, der andere näher am R sich befindet.

II. Die Einwirkung der Schwingungen und des inneren Platzwechsels auf den inneren Aufbau

Bei den Ausführungen des ersten Abschnitts hatten wir die stillschweigende Voraussetzung gemacht, daß die Ionen, Molekülbruchstücke oder Moleküle starr an den Gitterpunkten gebunden sind. Das ist aber keineswegs der Fall, sondern sie führen Schwingungen um ihre Ruhelage aus. Die Größe der Amplitude nimmt dabei mit der Temperatur nach einer e-Funktion zu und kann von einem bestimmten Temperaturgebiet an so groß werden, daß innerer Platzwechsel eintritt. Diesen kennen wir ja aus den Rekristallisationserscheinungen, der elektrischen Leitfähigkeit fester Salze und den Reaktionen im festen Zustande.

Wenn wir weit genug vom Schmelzpunkt der Verbindung weg sind, und das ist wohl bei allen sauerstoffhaltigen Salzen bei Zimmertemperatur der Fall, so spielen diese Schwingungen für den inneren Aufbau kaum eine Rolle, und die obige Einteilung in die einzelnen Grundtypen besteht zu Recht. Gehen wir aber zu höheren Temperaturen, bei denen die Schwingungen der Ionen, Molekülbruchstücke oder Moleküle größer werden, so daß die Gitterbausteine aufeinander einwirken, so können wesentlich verwickeltere Beziehungen eintreten. Es kann dann sein, daß im gleichen Kristall die verschiedensten Gruppierungen

¹⁾ G. TAMMANN, Lehrbuch d. heterogenen Gleichgewichte, Braunschweig 1924, S. 133.

vorkommen, zwischen denen sich eine Art Gleichgewicht einstellt. Einige Beispiele mögen das näher erläutern:

Eine Verbindung von der Zusammensetzung $\text{Me}^{\text{II}}\text{RO}_4$ möge bei Zimmertemperatur ein reines Ionengitter vom Typ 1 besitzen. In dieser werden die Me-Ionen und RO_4 -Ionen für sich allein Schwingungen ausführen, ohne sich gegenseitig bemerkbar zu beeinflussen. Mit wachsender Temperatur nehmen die Schwingungen aber immer größere Beträge an, so daß die einzelnen Ionen aufeinander einwirken können. Ist nun RO_4 verhältnismäßig leicht deformierbar und wirkt Me^{II} stark deformierend auf das Anion ein, so kann es vorkommen, daß ein Sauerstoff des RO_4 zum Me^{II} herangezogen wird, wobei dann für eine Zeitlang die Gruppe MeO auftritt, die für sich jetzt Schwingungen ausführt, und der Rest RO_3 zurückbleibt. Dann wird das O wieder zum R zurückpendeln und das Spiel kann sich wiederholen. Was hier für das einzelne Molekül gesagt ist, gilt natürlich für die Gesamtheit der Moleküle im Kristall. Es wird in einem gewissen Zeitmoment ein bestimmter Bruchteil von O am Me haften, so daß an diesen Stellen die Gruppen MeO und RO_3 auftreten, während der andere Bruchteil des Sauerstoffs so gelagert ist, daß die ursprünglichen Ionen Me und RO_4 vorhanden sind. So kann es zu einem Gleichgewicht innerhalb des Kristalls kommen, das wir



formulieren würden. Mit Steigerung der Temperatur wird es sich mehr nach rechts verschieben können und es ist durchaus denkbar, daß kurz unterhalb des Schmelzpunktes sich im Kristall fast nur noch die Bruchstücke MeO und RO_3 befinden, die dann beim Schmelzen teilweise in die Einzeloxyde dissoziieren können.

Noch leichter ist ein Übergang und ein Gleichgewichtszustand zwischen dem Typ 2 und dem Typ 4 zu verstehen. Im Kristallgitter vom Typ 2 schwingen bei tiefen Temperaturen zunächst unabhängig voneinander Me, R und O. Daß das der Fall ist, kann man qualitativ wenigstens daran erkennen, daß z. B. bei den Silikaten die NEUMANN-KOPP'sche Regel über die Additivität der Molwärmen ihre Gültigkeit behält, eine Erkenntnis, auf die TAMMANN schon vor längerer Zeit hingewiesen hat.¹⁾ Bei Steigerung der Temperatur werden durch die Schwingungen die Sauerstoffe leicht in die Kraftfelder von Me und R so weit eindringen, daß sie von diesen

¹⁾ G. TAMMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. 125 (1922), 301.

eingefangen werden und mit ihnen gemeinsam eine Zeitlang Bewegungen ausführen. Dadurch kommt es zu einem Gleichgewichtszustand zwischen Me, R und O auf der einen Seite und MeO und RO_3 auf der anderen Seite, wenn die Verbindung $\text{Me}^{\text{II}}\text{RO}_4$ vorliegt. Natürlich können ebensogut die Schwingungen der Sauerstoffe so vonstatten gehen, daß ein bestimmter Bruchteil von Ionen, Me^{II} und RO_4^{II} , entstehen, und weiter wäre es sogar denkbar, daß alle drei Arten gemeinsam in einem Kristall auftreten. Und schließlich kann es auch noch zu Schwingungen von ganzen Molekülen kommen, so daß im Kristall ein Gemisch von Me, R, O, RO_4 , MeO, RO_3 und MeRO_4 vorhanden wäre. Was hier für den Typ 2 gilt, können wir mit der gleichen Berechtigung auch von den anderen Typen behaupten.

Es erhebt sich nun sofort die Frage, ob die Schwingungen verschiedenartiger Teilchen im Kristall mit seinen Symmetrien verträglich ist. Bis zu einem gewissen Grade dürften kleine Verzerrungen bei allen Kristallklassen möglich sein. Diese Verzerrungen müssen ja auftreten, wenn der Schwingungsmittelpunkt des Sauerstoffs mehr zu einem Element hinneigt, als er bei tieferer Temperatur war. Bei den Kristallen mit höherer Symmetrie wird man aber erwarten müssen, daß Umwandlung in eine andere Kristallform eintritt, wenn der Übergang von einem Grundtyp zu einem anderen einen bestimmten Grad überschritten hat. Bei den Kristallklassen niederer Symmetrie, triklin oder monoklin, braucht es dagegen nicht unbedingt einzutreten. Man muß das bei jeder einzelnen Verbindung speziell prüfen, da hierüber noch keine Erfahrungen vorliegen.

III. Die Methodik zur Bestimmung der einzelnen Gittertypen bei höheren Temperaturen

Es ist für die Kenntnis des Kristallzustandes und der Kräfte, die zwischen den einzelnen Ionen oder Atomkomplexen im Kristall auftreten, von hohem Interesse, für die einzelnen Verbindungen, die im zweiten Abschnitt erläuterten Möglichkeiten zu untersuchen. Das ist uns aber bis jetzt nur zum Teil bei höheren Temperaturen gelungen. Wie die gleich zu besprechende Methode zeigt, können wir nur Aussagen machen, ob in einem Kristall hauptsächlich Ionen schwingen, also in der Verbindung MeRO_4 Me-, R-, O- oder RO_4 -Ionen, oder ob die Schwingungen vorwiegend von neutralen Komplexen, also MeO, RO_3 oder MeRO_4 ausgeführt werden. Wir können demnach zwischen

Typ 1 und 2 einerseits und Typ 3 und 4 andererseits unterscheiden. Typ 4, das Doppeloxydgitter, ist außerdem nach einer besonderen Methode erkennbar, so daß es vom Typ 3 getrennt werden kann. Es ist leider noch nicht geglückt, Gleichgewichtszustände zwischen den einzelnen Typen zu finden. Es liegen zwar manche Andeutungen bei einzelnen Verbindungen vor, der feste Beweis steht aber noch aus. Vielmehr besteht bis jetzt nur die Möglichkeit zu sagen, ob eine Verbindung bei höheren Temperaturen vorwiegend in der einen oder anderen Art auftritt. Das genügt aber auch schon fürs erste vollkommen.

Den Nachweis, welche einzelnen Radikale im Kristallgitter rhythmisch schwingen, können wir durch Ermittlung des inneren Platzwechsels erbringen. Denn es ist ohne weiteres verständlich, daß die springenden Teilchen auch für sich die Schwingungen ausführen müssen, und daß die Atome in ihm besonders fest zusammengekoppelt sind, womit wir zugleich eine Bestimmungsmethode des inneren Aufbaus der Verbindungen in den Händen haben.

Dabei ist es zunächst wesentlich zu entscheiden, ob in einem sauerstoffhaltigen Salz bei erhöhter Temperatur Ionen oder neutrale Radikale beweglich sind. Der Beweis hierfür läßt sich folgendermaßen führen:

Man untersucht, ob überhaupt bei einer bestimmten Temperatur Bestandteile eines Salzes inneren Platzwechsel zeigt. Das kann durch die Bestimmung der Fremddiffusion eines zu der untersuchenden Verbindung zugesetzten, sehr ähnlichen Stoffes, also z. B. Ba im SrWO_4 oder MoO_3 im SrWO_4 , geschehen.

Zweitens mißt man die elektrische Leitfähigkeit bei der gleichen Temperatur und stellt dabei fest, ob es sich um Elektronen- oder Ionenleitung handelt. Findet man gar keine Leitfähigkeit oder reine Elektronenleitung bei einer Verbindung, die innere Diffusion zeigt, so ist der Schluß vollkommen eindeutig, daß der Platzwechsel nicht von Ionen durchgeführt wird. Dann bleibt nur noch Beweglichkeit der Einzeloxye, der Moleküle oder freier ungeladener Atome übrig. Die letzte Annahme können wir aber bei einer sehr großen Reihe von sauerstoffhaltigen Salzen als unmöglich bezeichnen, sie braucht deshalb nicht weiter diskutiert zu werden. Die Unterscheidung zwischen Diffusion der Einzeloxye und der Moleküle läßt sich mit großer Wahrscheinlichkeit durch bestimmte Reaktionen im festen Zustande, wie sie von uns schon beschrieben sind¹⁾, treffen.

¹⁾ W. JANDER, Z. anorg. u. allg. Chem. 190 (1930), 397.

Wird Ionen- oder gemischte Leitfähigkeit gefunden, so sind zwei Fälle möglich. Einmal wandern nur Ionen, der Kristall ist also ein reines Ionengitter. Dann muß sich bei der Kenntnis der Überföhrungszahl aus der Ionenleitfähigkeit der Selbstdiffusionskoeffizient berechnen lassen, der sehr ähnlich dem Diffusionskoeffizienten der Fremddiffusion sein muß, wenn die Fremddiffusion mit möglichst gleich gebauten Ionen vorgenommen ist.¹⁾ Es wäre aber auch denkbar, daß außer den Ionen noch die Einzeloxyde oder die Moleküle beweglich sind, daß demnach die Beziehungen herrschen, die wir im zweiten Abschnitt näher erläuterten. Dann muß der Diffusionskoeffizient größer sein als der aus der Leitfähigkeit berechnete. Da nun aber, wie TUBANDT fand, niemals die Fremddiffusion völlig mit der Selbstdiffusion übereinstimmt, wird letzteres nur entschieden werden können, wenn die Ionendiffusion der Oxyd- oder Moleküldiffusion ganz wesentlich nachsteht. Andernfalls wird es bei schlechtleitenden Stoffen besonders — und damit haben wir es hier immer zu tun — außerordentlich schwierig sein, etwas Genaueres zu erfahren. Einige besondere Reaktionen im festen Zustande werden vielleicht Aufschluß geben können.

IV. Das Doppeloxydgitter

Da der Gittertyp 4, das Doppeloxydgitter, bis jetzt noch nicht aufgefunden wurde, haben wir vorläufig unser Hauptaugenmerk darauf gerichtet, diesen bei höheren Temperaturen nachzuweisen. Das ist uns auch bei einigen Verbindungen gelungen, wie aus der folgenden zweiten Mitteilung hervorgeht. Andeutungen, daß bei manchen Verbindungen des Typs $\text{Me}^{\text{II}}\text{RO}_4$ bei höheren Temperaturen nicht Ionen, sondern die Einzeloxyde inneren Platzwechsel ausführen, können aus dem Studium der Reaktionen im festen Zustande entnommen werden. Die Tatsachen, die für unseren Zweck wichtig sind, sind folgende:

1. G. TAMMANN²⁾ konnte nachweisen, daß gepreßte Pastillen von Gemischen saurer und basischer Oxyde, die im festen Zustande miteinander reagieren, in vielen Fällen bei den Temperaturen, bei denen die Reaktionsgeschwindigkeit eine recht große ist, eine sehr geringe elektrische Leitfähigkeit besitzen. Ausnahmen wurden nur da gefunden, wo durch Auftreten von Schmelzen vorhandener Verunreinigungen Komplikationen eintraten oder wo eins der beiden Oxyde

¹⁾ Ähnliche Untersuchungen, nur mit einem anderen Ziel, sind ja in letzter Zeit besonders von C. TUBANDT [vgl. z. B. Z. anorg. u. allg. Chem. 177 (1928), 253] und von G. v. HEVESY [vgl. z. B. Ann. Phys. (4), 84 (1927), 674] gemacht worden.

²⁾ G. TAMMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. 149 (1925), 21.

metallisch leitete. Von uns konnte weiter gezeigt werden¹⁾, daß die Reaktionen mit Ausnahme der Bildung der ersten Reaktionshaut durch die Diffusion einer oder beider Komponenten durch das Reaktionsprodukt, also in diesem Falle durch die Verbindung, gegeben ist. Es muß demnach eine erhebliche Beweglichkeit von einzelnen Bestandteilen in der Verbindung vorhanden sein. Da aus den Leitfähigkeiten TAMMANN's hervorgeht, daß die Beweglichkeit von Ionen sehr gering sein muß, ist der Schluß nicht ganz von der Hand zu weisen, daß die Einzeloxyde inneren Platzwechsel ausführen. Sehr geringe Leitfähigkeiten wurden von TAMMANN gefunden bei der Bildung von MgWO_4 , CaWO_4 , PbWO_4 , MgMoO_4 , CaMoO_4 und PbMoO_4 , während sie bei CuWO_4 , FeWO_4 , BaWO_4 , FeMoO_4 und CuMoO_4 aus den obigen Gründen so groß war, daß kein Schluß gezogen werden kann.

2. Bei Säureplatzwechsel, also der Reaktion



hat I. A. HEDVALL²⁾ die Anschauung vertreten und zu stützen versucht, daß dieser nicht als doppelte Umsetzung vor sich geht, sondern daß das Säureanhydrid von einem Oxyd zum anderen springt. Wegen der großen Wichtigkeit dieser Reaktion für den inneren Aufbau der betreffenden Verbindungen haben wir an einwandfreiem Material den Säureplatzwechsel nach dieser Richtung hin genau studiert.³⁾ Wir konnten an den Umsetzungen $\text{MgO} + \text{ZnWO}_4$, $\text{MgO} + \text{ZnMoO}_4$, $\text{MgO} + \text{CdWO}_4$, $\text{MgO} + \text{MnWO}_4$ die Ansicht von HEDVALL vollauf bestätigen. Wir konnten dabei weiter nachweisen, daß nicht nur während der Reaktion selbst das WO_3 überspringt, sondern daß dieses und nicht das WO_4 -Ion bei der Diffusion wandert.

Aus diesen Reaktionen geht schon recht deutlich hervor, daß einige Verbindungen bei erhöhter Temperatur einen Aufbau besitzen müssen, wie wir ihn unter Typ 4 als Doppeloxydgitter beschrieben haben. Da diese Auffassung etwas durchaus Neues ist, ist es natürlich notwendig, eine exakte Prüfung vorzunehmen. Darüber soll in der nächsten Mitteilung bei Wolframaten und Molybdaten zweiwertiger Metalle berichtet werden.

¹⁾ W. JANDER, Z. anorg. u. allg. Chem. **163** (1927), 1; **166** (1927), 31; **174** (1928), 11.

²⁾ I. A. HEDVALL, Z. anorg. u. allg. Chem. **122** (1922) 181; **128** (1923), 1; **135** (1924), 49; **140** (1924), 243.

³⁾ W. JANDER, Z. anorg. u. allg. Chem. **190** (1930), 397.

Würzburg, Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Juli 1930.

Der innere Aufbau fester sauerstoffhaltiger Verbindungen bei höheren Temperaturen

II. Mitteilung

Wolframate und Molybdate zweiwertiger Metalle

VON WILHELM JANDER

Mit 17 Figuren im Text

I. Die untersuchten Verbindungen

In der ersten Mitteilung aus diesem Arbeitsgebiet¹⁾ hatten wir einige Grundlagen des inneren Aufbaus fester sauerstoffhaltiger Salze behandelt und dabei die Grundtypen festgelegt. Wie wir dort schon bemerkten, sollte zunächst besonders das Augenmerk darauf gerichtet sein, einzelne Verbindungen mit Doppeloxydgitter aufzufinden. Das ist auch bei einigen Wolframat- und Molybdaten zweiwertiger Schwermetalle gelungen.

Die Wolframate und Molybdate von Ba, Sr, Ca, Mg, Pb, Zn, Cd, Fe, Ni, Co und Mn treten bei Zimmertemperatur in zwei Kristallarten auf, und zwar die Erdalkali- und Bleiverbindungen, ebenso das CdMoO_4 tetragonal, die anderen monoklin. Wie V. M. GOLDSCHMIDT²⁾ zeigte, hängt die Kristallform vom Ionenradius der Metalle ab. Bei großem Ionenradius sind die Verbindungen tetragonal, bei kleinen monoklin. Das ist leicht aus der Tabelle 1 zu erkennen, wobei unter Ionenradius der

Tabelle 1

	Ba	Pb	Sr	Ca	Cd	Mn	Fe	Zn	Co	Ni	Mg
Ionenradius	1,43	1,32	1,27	1,06	1,03	0,91	0,83	0,83	0,82	0,78	0,78
Molybdat	T e t r a g o n a l					M o n o k l i n					
Wolframat											

Radius der Metallionen in Verbindungen vom NaCl-Typ in Å zu verstehen ist. Aus der Tabelle ist aber weiter zu ersehen, daß die Verbindungen der stark basischen Metalloxyde, der Erdalkalien, in der tetragonalen Klasse, die der schwach basischen wie Zn, Co, Mn, Ni in der monoklinen

¹⁾ I. Mitteilung vgl. vorhergehende Abhandlung.

²⁾ V. M. GOLDSCHMIDT, Vid. Akad. Skr. 1, Nr. 2 (1926).

Kristallform auftreten. Es war deshalb zu erwarten, daß ein Doppeloxydgitter, und damit eine Diffusion der Oxyde bei höheren Temperaturen, am ersten bei der monoklinen Reihe vorkommen könnte. Das hat sich auch bestätigt gefunden.

Eine genaue Strukturbestimmung auf röntgenographischem Wege bei gewöhnlicher Temperatur fehlt bei diesen Verbindungen noch. Es ist bisher bei der monoklinen Reihe von BROCH¹⁾ eine Untersuchung durchgeführt worden, nach der im Elementarbereich 2 Moleküle MeRO_4 sich befinden. Bei der tetragonalen Reihe hat DICKINSON vom CaWO_4 und PbMoO_4 die Lage von Pb, Mo bzw. Ca, W bestimmt.²⁾ Die Lage der Sauerstoffe ist unbekannt. Dann haben NAVARRO und PALACIOS³⁾ vom BaWO_4 Debye-Scherrerdiagramme aufgenommen, aus denen sie den Elementarbereich, die Raumgruppe und die Anzahl der Moleküle im Elementarbereich (4) berechnen. So kann man weder bei den tetragonalen noch bei den monoklinen Verbindungen sagen, ob eine Verschiebung der Sauerstoffe im Kristall möglich ist, so daß diese ungleichwertig werden, ohne daß die Kristallform sich zu ändern braucht.

Wie aus der ersten Mitteilung hervorgeht, kam es zur Erkennung des inneren Platzwechsels und damit des inneren Aufbaus darauf an:

1. Diffusionserscheinungen in dieser Gruppe zu untersuchen,
2. Größe und Art der Leitfähigkeit festzustellen,
3. chemische Methoden in den Kreis der Betrachtung zu ziehen.

Über Punkt 1 und 3 wurde schon berichtet⁴⁾, so daß an dieser Stelle nur deren Ergebnisse mit herangezogen zu werden brauchen. Auch die Darstellung und der Reinheitsgrad der Substanzen wurde dort beschrieben.⁵⁾ Es ist deshalb nur noch nötig Punkt 2 und die zu ziehenden Folgerungen zu behandeln. Die Besprechung soll in der Weise erfolgen, daß zunächst die Apparatur für die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit und diese selbst für die einzelnen Verbindungen abgehandelt werden soll, an die sich dann der innere Aufbau der Salze bei höheren Temperaturen anschließt.

¹⁾ E. BROCH, Z. phys. Chem. B 1 (1928), 409.

²⁾ R. G. DICKINSON, Journ. Am. chem. Soc. 42 (1920), 85.

³⁾ I. NAVARRO u. I. PALACIOS, Anales Soc. Española Física Quim. 27 (1929), 846; Chem. Zbl. 1930, I, 2053.

⁴⁾ W. JANDER, Z. anorg. u. allg. Chem. 190 (1930), 397; 191 (1930), 171.

⁵⁾ Es muß hier bemerkt werden, daß sämtliche Bestimmungen, Leitfähigkeit, Diffusionsfähigkeit und Reaktionen im festen Zustand mit Pastillen, die von einer Herstellung herrührten und die vorher ganz gleichmäßig behandelt waren, durchgeführt wurden. Nur dann kann man zahlenmäßig vergleichen.

II. Die Apparatur und die Meßmethode

Es kam darauf an, bei Temperaturen zwischen 600 und 1100° sehr geringe Leitfähigkeiten und als wichtigstes die Art der Leitfähigkeit, Ionen oder Elektronen, festzustellen. Dazu wurde eine Apparatur benutzt, die sich an die von TAMMANN und VESZI¹⁾ bei der Ermittlung der Leitfähigkeit fester Alkalihaloide anlehnt. Sie ist in Fig. 1 abgebildet. Die zu messende Substanz (S) befand sich in Pastillenform frei zwischen den beiden Platinelektroden (P), deren Zuführungen durch Pythagorasröhrchen isoliert waren.

Die Elektroden waren etwas größer als die Pastille und bestanden aus je zwei aufeinander gelegten Plättchen, dessen unteres bzw. oberes mit der Zuführung verschweißt war, während die beiden anderen die eigentlichen Elektroden bildeten. Diese Anordnung wurde deshalb so gewählt, weil man so sie leicht abnehmen, ihr Gewicht vor und nach Versuch feststellen und eingetretene Veränderungen leichter beobachten konnte. Auf der anderen Seite der Elektroden lagen zur Isolierung zwei Tonplättchen (T). Das alles ruhte auf einem Eisenstab (E_1), der zur Isolation auf einer Glasplatte (Gl) stand. Um Elektroden und Pastille

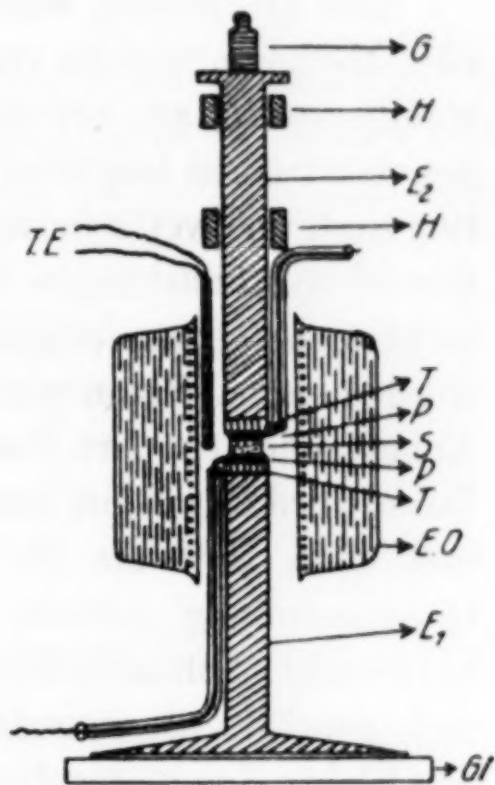


Fig. 1

zum festen Zusammenhalt zu bringen und um Übergangswiderstände zu vermeiden, wurden sie durch den Eisenstab (E_2) und das Gewicht (G) zusammengepreßt. E_2 wurde durch die beiden Hartgummiringe (H) festgehalten und war leicht auf und ab beweglich. So war die allgemeine Isolierung gegenüber der Außenwelt eine doppelte. Die Heizung des Systems geschah durch den verschiebbaren elektrischen Ofen (E. O), dessen innerer Durchmesser so gewählt war, daß zwischen seiner Wand und den anderen Teilen ein kleiner Luftraum sich befand. Das war notwendig, da sonst durch den Heizstrom und durch die wenn auch sehr kleine Leitfähigkeit des Ofenrohrs, das aus Pythagorasmasse bestand, falsche Meßwerte erhalten werden konnte. Die Temperatur wurde durch das Thermoelement (T. E.) gemessen.

Die Größe der elektrischen Leitfähigkeit ermittelten wir mittels Wechselstrom und Telefon nach der Kompensationsmethode. Als

¹⁾ G. TAMMANN u. G. VESZI, Z. anorg. u. allg. Chem. 150 (1926), 355.

Vergleichswiderstand dienten maximal 20 000 Ohm, wodurch noch bequem 200 000 Ohm gemessen werden konnten. Eine genauere Methode zu benutzen war zwecklos, da bei Anwendung verschiedener Pastillen der gleichen Substanz Schwankungen von etwa 20% auftraten, ein Fehler, dem die anderen möglichen Meßfehler weit nachstehen. Zur Messung wurde zunächst auf 1000—1100° angeheizt, dann so lange gewartet, bis der Widerstand konstant geworden war und schließlich mit langsam fallender Temperatur die Widerstände bestimmt.

Zur Ermittlung, welcher Art die elektrische Leitfähigkeit ist, wäre eine Methode, wie sie von TUBANDT und Mitarbeitern¹⁾ häufig angewandt wurde, am besten gewesen. Das war aber nicht möglich, da die elektrischen Leitfähigkeiten der Wolframate und Molybdate zu gering sind, und weil zweitens die Pastillen so stark zusammenbacken, daß Gewichtsveränderungen von 0,2—0,4 mg bei den einzelnen Schichten nicht mehr genau festgestellt werden konnten. Aus diesen Gründen wurden einmal Stromspannungskurven aufgenommen, die einen guten Anhalt über die Art der elektrischen Leitfähigkeit geben können.²⁾ Dann wurde zunächst kurze Zeit mit geringen Strömen von 3—4 Volt und etwa 10^{-5} bis 10^{-6} Amp. elektrolysiert und untersucht, ob Gegenspannung auftrat. Dasselbe wurde nach längerer Zeitdauer untersucht. Schließlich wurde mehrere Stunden lang elektrolysiert und geprüft, ob irgendwelche Veränderungen an den Pastillen und den Elektroden stattgefunden hatten. Aus allen zusammengekommen kann man sich ein recht einwandfreies Bild über die Art der Leitfähigkeit machen.

Die größte Gefahr für Fehlschlüsse besteht in der Anwesenheit von geringen Verunreinigungen, die einen gänzlich anderen Charakter der Leitfähigkeit vortäuschen können. Dieser Fehler konnte aber aus der ganzen Art der Darstellung der Substanzen ausgeschlossen werden. Aus dieser³⁾ geht hervor, daß an Verunreinigungen nur Spuren eines Überschusses von Basenoxyd oder Säureoxyd, als der normalen Verbindung entspricht, zugegen sein konnten. Ob diese Spuren das Ergebnis verfälschen können, ist aber nicht anzunehmen.

¹⁾ C. TUBANDT u. Mitarbeiter, Z. anorg. u. allg. Chem. 110 (1920), 196; 115 (1921), 105; 117 (1921), 1; 160 (1927), 222; 165 (1927), 195 u. a.

²⁾ E. FRIEDRICH u. W. MEYER, Z. Elektrochem. 32 (1926), 566; vgl. dagegen C. TUBANDT, Z. anorg. u. allg. Chem. 165 (1927), 197, der darauf aufmerksam macht, daß bei Ionenleitung fester Stoffe auch von der Spannung 0 an Volt und Amp. proportional sein können.

³⁾ W. JANDER, l. c.

III. Die Leitfähigkeit der einzelnen Wolframate und Molybdate

Untersuchungen über die Größe und Art der elektrischen Leitfähigkeit wurden angestellt

- an den monoklinen Verbindungen NiWO_4 , MnWO_4 , ZnWO_4 , CdWO_4 und MgWO_4 ,
- an den tetragonalen Verbindungen BaWO_4 , BaMoO_4 , SrWO_4 , SrMoO_4 , CaWO_4 und CaMoO_4 .

1. Die monoklinen Verbindungen

NiWO_4

NiWO_4 besitzt ebenso wie MnWO_4 im Verhältnis zu den anderen hier behandelten Verbindungen eine ziemlich hohe elektrische Leitfähigkeit. Das ist aus Tabelle 2 und der Fig. 2 zu ersehen. Sie stellen einen Auszug

aus einer größeren Reihe von Messungen dar, die an gepreßten Pastillen vorgenommen wurden. Die Größe der Pastille betrug dabei stets etwa $0,4 \text{ cm}^2$, die Dicke etwa 0,2 bis 0,3 cm. In der Tabelle und der Figur bedeutet, ebenso wie auch später, k die spez. Leitfähigkeit.

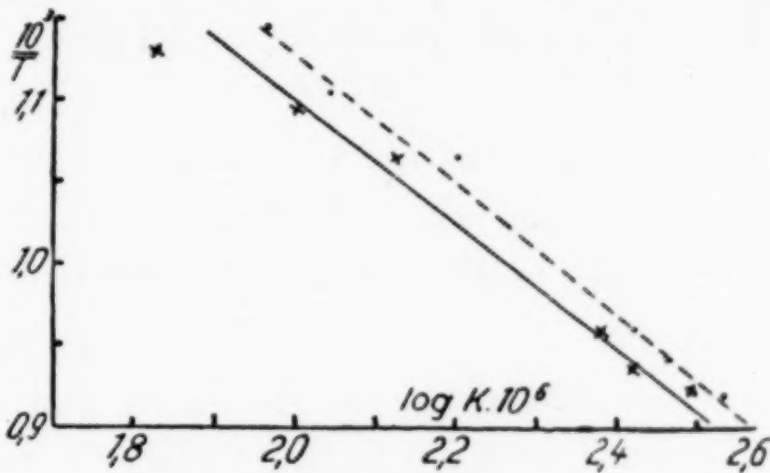


Fig. 2. Elektrische Leitfähigkeit von NiWO_4
Kurve I: - - ● - - ● Kurve II: — × — ×

In der Figur ist der log von k in Abhängigkeit von $1/T$ aufgetragen, wobei bei nicht zu großen Temperaturintervallen eine gerade Linie resultieren muß. Die Unterschiede der beiden Kurven liegen innerhalb der Fehlergrenzen.

Tabelle 2

Temp. °C	814	794	790	771	667	641	630	610	600
k. 10^6 von Past. I . . .	312	265	—	238	131	99	—	66,5	—
„ „ „ II . . .	340	—	290	260	158	—	110	—	91,2

Die Leitfähigkeit ist metallischer Natur. Das geht einmal daraus hervor, daß die Stromspannungskurven Proportionalität von Volt und Amp. von der Spannung Null an bei allen gemessenen Temperaturen zwischen 500 und 900° zeigen. Ein Beispiel ist in Fig. 3 aufgetragen. Kurve I wurde aufgenommen, ohne daß vorher irgendein Strom durch die Pastille durchgeschickt war, Kurve II, nachdem bei 2,8 Volt etwa eine halbe Stunde elektrolysiert war. Eine Gegenspannung trat hier, ebenso wie bei den anderen Kurven, die des Platzes wegen nicht mit aufgenommen werden sollen, niemals auf.

Kurzes und langes Elektrolysieren bei verschiedenen Pastillen und Temperaturen zeigte keinerlei Elektrolysenprodukte, die Pastillen sahen nach der Elektrolyse genau so aus wie vorher, die Platinelektroden hatten keinerlei Gewichtsveränderungen erfahren, obwohl hier

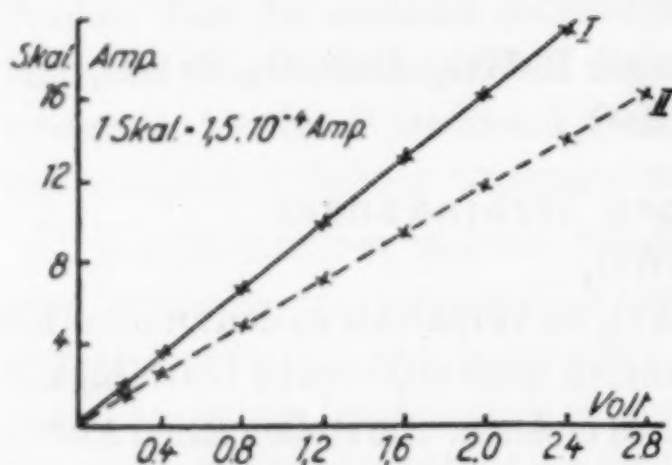


Fig. 3. Stromspannungskurve von NiWO_4
I: $t = 585^\circ$ II: $t = 570^\circ$

stets wägbare Mengen Ni (durchschnittlich 7 mg) hätten abgeschieden werden müssen. Auftreten von Metallfäden, die das Ergebnis hätten verfälschen können, waren auch niemals zu beobachten. Aus allen diesen Beobachtungen ist der obige Schluß der elektronischen Leitung gezogen worden. Es wäre natürlich möglich, daß neben

der Elektronenleitung noch eine sehr geringe Ionenleitfähigkeit von etwa 1% und weniger parallel verläuft. Wir glauben aber, daß auch diese sich hätte bemerkbar machen müssen.

MnWO_4

Die elektrische Leitfähigkeit von MnWO_4 ist noch größer als die von NiWO_4 , wie die Tabelle 3 und die Fig. 4 zeigt, die an einer gepreßten Pastille gemessen war, die $0,51 \text{ cm}^2$ groß und $0,17 \text{ cm}$ dick war. Andere Pastillen ergaben ähnliche Werte.

Tabelle 3

Temp. $^\circ \text{C}$. . .	838	826	781	720	660	630	597
k. 10^6	1840	1710	1500	1100	780	640	526

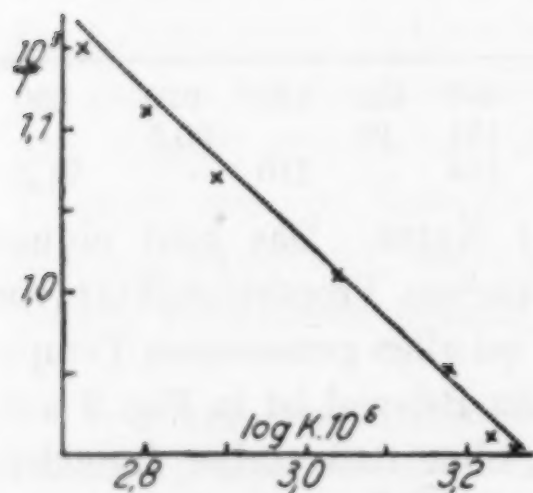


Fig. 4. Elektrische Leitfähigkeit von MnWO_4

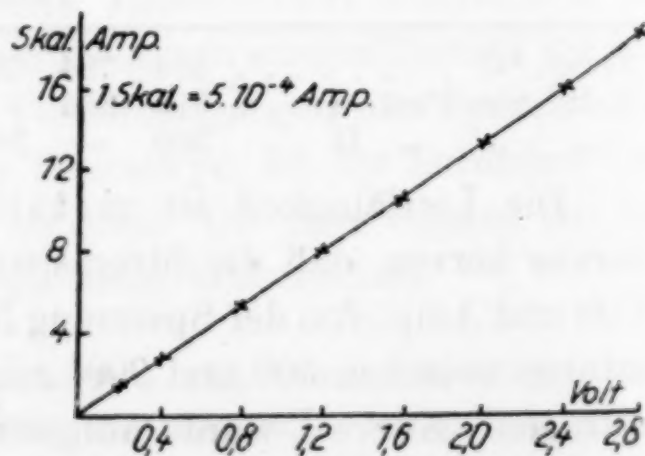
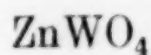


Fig. 5. Stromspannungskurve von MnWO_4 $t = 873^\circ$

Genau so wie beim NiWO_4 ist die Leitfähigkeit von MnWO_4 elektronischer Natur. In Fig. 5 ist als Beispiel eine Stromspannungskurve

verzeichnet, die keinerlei Andeutungen einer Polarisierung erkennen lassen. Ebenso sahen alle Kurven aus, die bei verschiedenen Pastillen und verschiedensten Temperaturen zwischen 500 und 900° aufgenommen wurden. Bei kurzer oder längerer Elektrolyse trat niemals Gegenspannung auf und sowohl die Pastillen als auch die Elektroden waren im Gewicht und in ihrem Aussehen völlig gleichgeblieben. Metallfäden, die ja häufig bei der Elektrolyse von festen Ionenleitern vorkommen, konnten ebenfalls nie beobachtet werden.



Die elektrische Leitfähigkeit von ZnWO_4 ist ganz wesentlich kleiner als die der bei-

den vorigen Verbindungen und erst oberhalb 800° meßbar. Das erkennt man aus der Tabelle 4 und der Fig. 6, in denen sich die Werte von drei verschiedenen Pastillen finden.

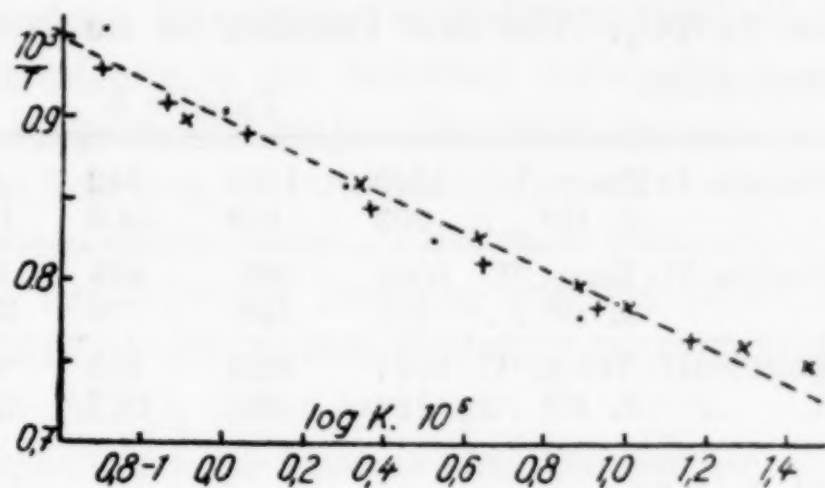


Fig. 6. Elektrische Leitfähigkeit von ZnWO_4
Pastille I: × II: • III: +

Tabelle 4

Pastille I: Temp. °C	1063	1040	1002	983	935	888	842
k. 10^6 . .	28,4	19,5	9,9	7,5	4,3	2,2	0,8
Pastille II: Temp. °C	1012	942	893	831	772		
k. 10^6 . .	7,5	3,3	2,0	1,0	0,5		
Pastille III: Temp. °C	1036	1004	959	911	854	825	801
k. 10^6 . .	14,7	8,6	4,4	2,3	1,1	0,7	0,5

Die Leitfähigkeit wird durch Elektronen bewerkstelligt. Das geht wieder erstens aus der Stromspannungskurve hervor, von denen sich zwei in Fig. 7 finden. Die ausgezogene Kurve I wurde bei 968° aufgenommen, bevor irgendein elektrischer Strom durch die Pastille gesandt war,

die zweite bei 928°, nachdem vorher eine Viertelstunde bei 3,2 Volt elektrolysiert war. Zweitens kann man auf Elektronenleitfähigkeit

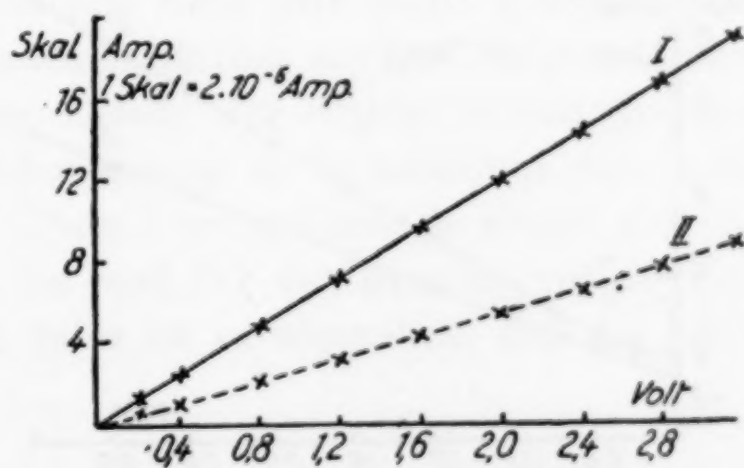
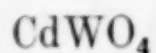


Fig. 7. Stromspannungskurve von ZnWO_4
I: $t = 968^\circ$ II: $t = 928^\circ$

daraus schließen, daß beim stundenlangen Elektrolysieren niemals irgendwelche Elektrolysenprodukte festgestellt werden konnten, ob man nun schwache (3 Volt, $6 \cdot 10^{-5}$ Amp.) oder stärkere Ströme (10 Volt, $2 \cdot 10^{-4}$ Amp.) anwandte.



Das CdWO_4 zeigt eine Leitfähigkeit, die etwas größer ist als die von ZnWO_4 . Von drei Pastillen ist sie in der Tabelle 5 und Fig. 8 verzeichnet.

Tabelle 5

Pastille I: Temp. °C	1043	1013	942	842	761		
k. 10^6 . .	202	159	64,5	10,5	2,8		
Pastille II: Temp. °C	1002	989	933	905	853	812	772
k. 10^6 . .	167	146	79	33,2	10,5	6,3	3,6
Pastille III: Temp. °C	1087	1023	955	915	886	824	766
k. 10^6 . .	198	88	42,7	22,7	10,9	3,8	1,4

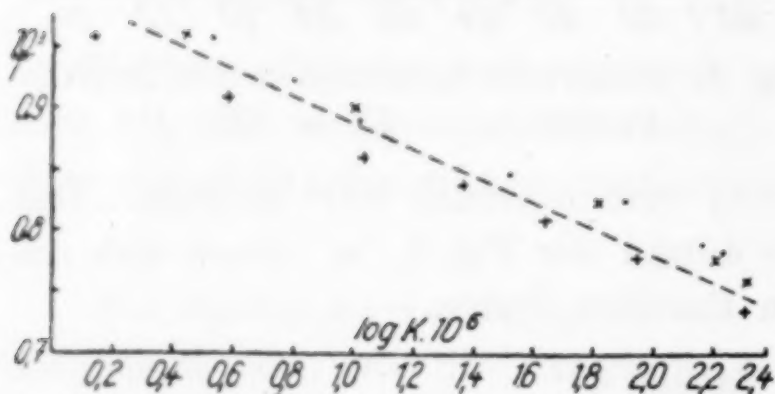


Fig. 8. Elektrische Leitfähigkeit von CdWO_4
Pastille I: × II: • III: +

Die Leitfähigkeit der angewandten CdWO_4 -Pastillen ist ionogen oder gemischter Natur. Das geht einmal aus den Stromspannungskurven hervor, von denen zwei in Fig. 9 aufgetragen sind. Heizt man die Pastille auf die Versuchstemperatur an und

nimmt die Stromspannungskurve auf, bevor irgendein Strom durch die Pastille ging, so tritt erst von höheren Spannungen an Proportionalität zwischen Volt und Amp. ein (Kurve I).

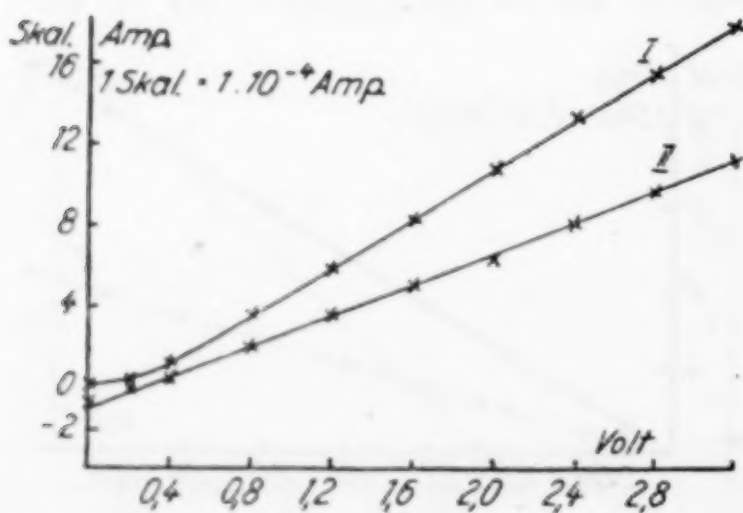


Fig. 9. Stromspannungskurven von CdWO_4
I: $t = 883^\circ$ II: $t = 738^\circ$

Elektrolysiert man einige Zeit und nimmt dann die Stromspannungskurve auf, indem man von höheren zu kleineren Spannungen geht, so resultieren Kurven, wie sie Linie II zeigt. Bei etwa 0,2—0,3 Volt durchschreitet sie den Nullpunkt und bei aus-

geschaltetem äußeren Strom findet sich ein Gegenstrom. Da das CdWO_4 das einzige bis jetzt gefundene monokline Wolframat ist,

das Ionenleitfähigkeit ergab, wurde es natürlich besonders eingehend untersucht und auf seine Reinheit geachtet. Es ergab sich aber stets das gleiche Resultat.

Elektrolysierte man bei 3,2 Volt mehrere Stunden bei verschiedenen Temperaturen, so erhielt man an der Kathodenseite der Pastille stets einen geringen schwarzen Beschlag. Welcher Natur dieser ist, konnte nicht ermittelt werden. Wir hatten zunächst geglaubt, daß irgendeine geringe Verunreinigung in der Substanz vorhanden war, die die Ionenleitfähigkeit vorgetäuscht hätte. Es wurde deshalb eine Pastille etwa einen halben Tag lang elektrolysiert, der schwarze Beschlag abgekratzt und wieder elektrolysiert. Aber auch dann erhielt man Gegenspannung und der schwarze Beschlag trat bei erneuter Elektrolyse wieder auf. Man ist also zu dem Schluß gezwungen, daß die Ionenleitfähigkeit vom CdWO_4 selbst herrührt. Es verhält sich demnach bei der Leitfähigkeit wie die tetragonalen Wolframate.

Ob die gesamte Leitfähigkeit ionogen ist oder ob außerdem noch Elektronenleitung nebenher läuft und ob es ein Kationen- oder Anionenleiter ist, kann nicht angegeben werden. Dazu sind die Effekte zu klein.

MgWO_4

Die Leitfähigkeit von reinem MgWO_4 ist außerordentlich klein und bis 1000° kaum meßbar. So wurden schätzungsweise folgende Werte gefunden:

Temp. $^\circ\text{C}$	1050	1000	950
k. 10^6	2	0,7	0,4

Die Stromspannungskurven ergaben Proportionalität zwischen Volt und Amp., eine Gegenspannung war nicht bemerkbar. Aber wegen der Kleinheit der Ausschläge kann man keine genauen Aussagen machen, es ist deshalb auch verzichtet worden, die gefundenen Kurven wiederzugeben. Ebenso konnte eine längere Elektrolyse, bei der keine Andeutung einer Abscheidung zu konstatieren war, kein eindeutiges Resultat ergeben. Diese Ungenauigkeiten stören aber in keiner Weise die Ergebnisse, die man für den inneren Aufbau von MgWO_4 zu ziehen hat. Denn dafür ist es wesentlich, daß die Leitfähigkeit äußerst klein ist.

2. Die tetragonalen Verbindungen

BaWO_4

Die Leitfähigkeiten von BaWO_4 finden sich in Tabelle 6 und Fig. 10. Wie die Figur zeigt, läßt sich durch die gefundenen Werte

Tabelle 6

Pastille I: Temp. °C	1123	1103	1073	994	925	880	832	815
k. 10^6	36,6	29,0	18,8	6,9	3,9	2,8	2,1	1,8
Pastille II: Temp. °C	1115	1087	1072	1014	953	922	877	854
k. 10^6	39,8	29,6	24,6	13,0	7,3	5,4	3,8	3,2

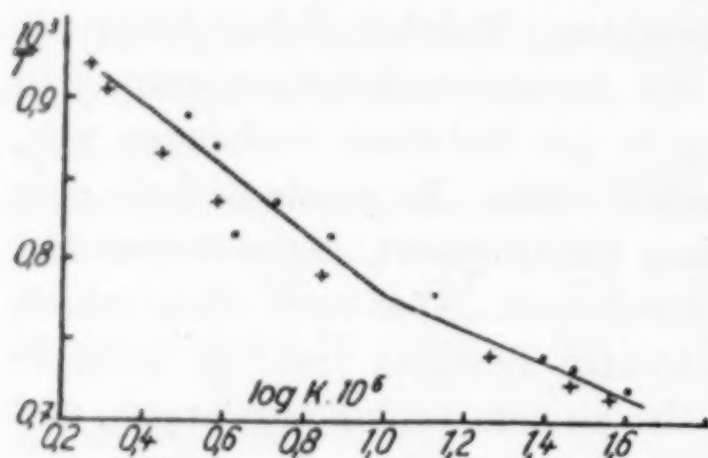


Fig. 10. Elektrische Leitfähigkeit von BaWO_4
Pastille I: + II: •

ist. Heizt man zunächst auf die Untersuchungstemperatur an, hier auf 960° , und nimmt die Stromspannungskurve auf, ohne daß vorher

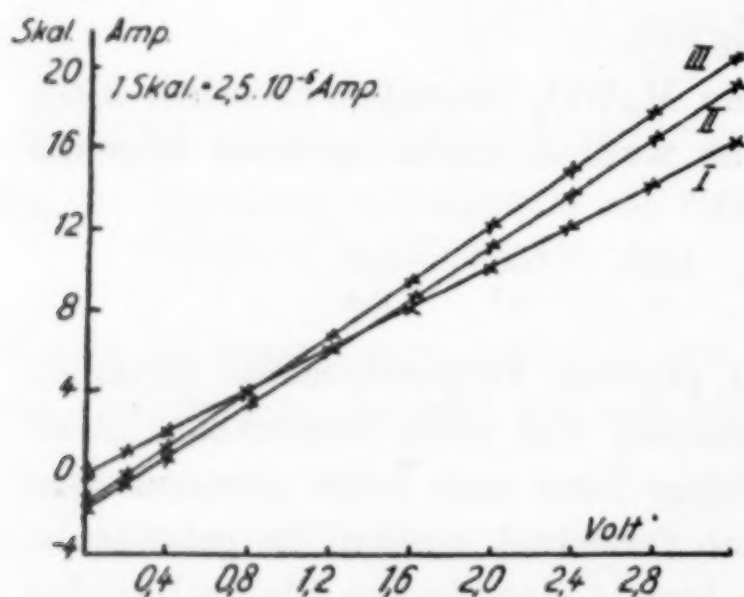


Fig. 11. Stromspannungskurven von BaWO_4
 $t = 960^\circ$

durch die Pastille Strom geflossen war, so findet man Proportionalität zwischen Volt und Amp. (Linie I). Es sieht also zunächst so aus, als ob BaWO_4 ein Elektronenleiter wäre. Elektrolysiert man aber einige Zeit, hier $\frac{3}{4}$ Stunde, und mißt wieder, so findet man, daß der Strom sich bei niederen Spannungen umkehrt und bei ausgeschaltetem äußeren Strom fließt ein Gegenstrom (Linie II). Dasselbe findet man auch bei längerer Elektrolysendauer (Linie III, nach 2 Stunden aufgenommen). Aus diesem Beispiel sieht man, wie vorsichtig man in der Beurteilung der ersten aufgenommenen Kurven sein muß²⁾:

¹⁾ Vgl. z. B. T. E. PHIPPS u. E. G. PATRIDGE, Journ. Am. chem. Soc. 51 (1929), 1331.

²⁾ Daß bei II und III bei gleich angelegten Spannungen höhere Ströme gefunden wurden als bei I, ist auf langsames Zusammendrücken der Pastille während des Versuches zurückzuführen.

keine gerade Linie ziehen. Hier liegt ein Fall vor, wie er auch bei anderen Substanzen häufig festgestellt wurde.¹⁾

Die Leitfähigkeit ist zum mindesten teilweise eine ionogene. Das ist deutlich aus den Stromspannungskurven zu erkennen, von denen ein Beispiel in Fig. 11 aufgetragen

durch die Pastille Strom geflossen war, so findet man Proportionalität zwischen Volt und Amp. (Linie I). Es sieht also zunächst so aus, als ob BaWO_4 ein Elektronenleiter wäre. Elektrolysiert man aber einige Zeit, hier $\frac{3}{4}$ Stunde, und mißt wieder, so findet man, daß der Strom sich bei niederen Spannungen umkehrt und bei ausgeschaltetem äußeren Strom fließt ein Gegen-

Elektrolysiert man längere Zeit, etwa 5—6 Stunden, kühlt dann bei eingeschaltetem Strom ab und untersucht die Pastille und Elektroden, so findet man stets an der Kathodenseite einen schwarzen Belag auf der Pastille, der wahrscheinlich aus Metall besteht. Wegen der sehr geringen Menge und dem Festhaften an dem BaWO_4 konnte nicht geprüft werden, woraus dieser bestand.

SrWO_4

Die Größe der Leitfähigkeit von zwei gepreßten Pastillen ist in Tabelle 7 und Fig. 12 aufgetragen. Sie ist höher als die von BaWO_4 .

Tabelle 7

Pastille I: Temp. °C	1040	1030	953	900	797	733	
k. 10^6	107	78,5	56,7	62,5	13,8	5,8	
Pastille II: Temp. °C	1074	1024	1002	935	885	822	746
k. 10^6	114	87,8	77,6	56,2	38,8	22,0	10,1

Die Leitfähigkeit wird ebenso wie bei BaWO_4 , zum mindesten teilweise, durch Ionen hervorgerufen. Denn die Stromspannungskurven zeigen ein ganz ähnliches Bild (vgl. Fig. 13). Nimmt man die Kurve auf, bevor irgendein Strom durch die Pastille geflossen war, so kann man auch hier zunächst keine Polarisierung erkennen (Linie I). Läßt man dann die Spannung von 3,2 Volt bestehen, so sinkt die Strom-

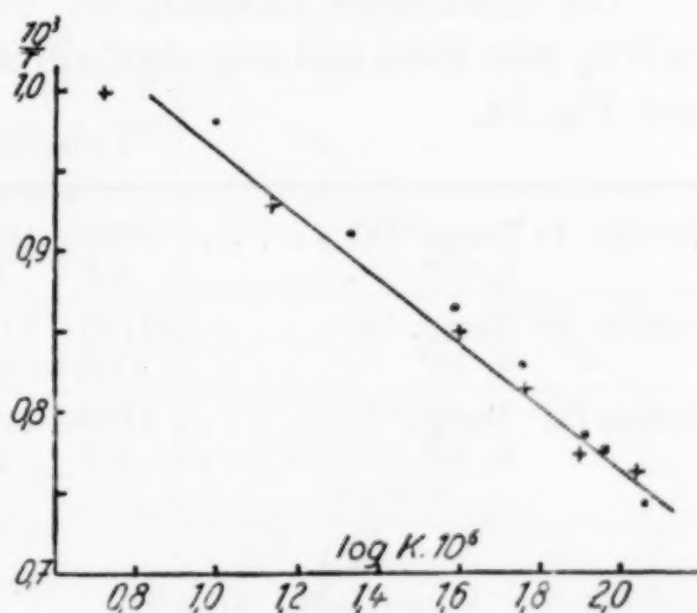


Fig. 12. Elektrische Leitfähigkeit von SrWO_4
Pastille I: + II: ●

menge mit der Zeit langsam ab (in dem Beispiel der Figur von 16 auf 9 Skalenteile), ein Zeichen, daß sich die Polarisierung erst langsam ausbildet. Bestimmt man nun wieder die Stromspannungskurve, so erkennt man, daß bei etwa 0,4—0,5 Volt die Linie durch den Nullpunkt geht und daß bei der äußeren Spannung Null ein Gegenstrom von rund 10^{-5} Amp. auftritt (Linie II). Ganz ähnlich sehen auch die bei anderen Temperaturen aufgenommenen Kurven aus.

Elektrolysiert man längere Zeit, kühlt unter Stromdurchgang ab, so findet man auf der Kathode einen grauen Belag, der beim Erhitzen an der Luft Anlauffarben gibt und sich leicht in verdünnter Salzsäure

löst. Es ist also ein Metall abgeschieden worden, woraus ebenfalls auf Ionenleitung geschlossen werden kann.

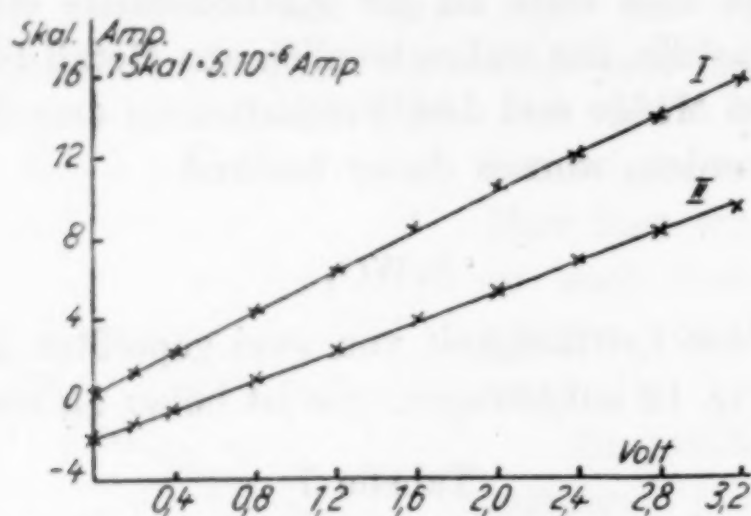
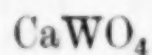


Fig. 13. Stromspannungskurve von SrWO_4
 $t = 943^\circ$



Die elektrische Leitfähigkeit von gepreßten Pastillen ist beim CaWO_4 sehr klein und erst oberhalb 900° meßbar. Das zeigt Tabelle 8 und Fig. 14.

Tabelle 8

Pastille I: Temp. $^\circ\text{C}$	1080	1052	1032	979	933		
k. 10^6	4,2	2,6	2,2	1,2	0,7		
Pastille II: Temp. $^\circ\text{C}$	1157	1113	1095	1072	1062	1012	994
k. 10^6	11,6	6,8	5,4	3,2	2,8	1,7	1,3
Pastille III: Temp. $^\circ\text{C}$	1109	1083	1059	1032	982		
k. 10^6	6,7	3,6	2,2	1,5	0,7		

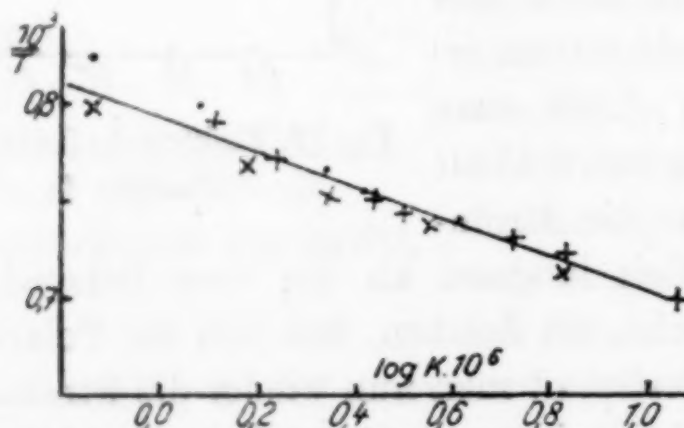
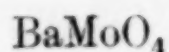


Fig. 14. Elektrische Leitfähigkeit von CaWO_4
Pastille I: ● II: + III: ×

Sowohl die Stromspannungskurven als auch die Elektrolyse von CaWO_4 -Pastillen ergaben, daß CaWO_4 ein Ioneneleiter oder gemischter Leiter ist. In Fig. 15 findet man eine Stromspannungskurve, aufgenommen bei 1065° . I ist wieder ohne vorhergehenden Stromdurch-

gang, II nach kurzer Elektrolyse gemessen worden. Es tritt demnach Gegenspannung auf. Unterwirft man CaWO_4 mehrere Stunden der Elektrolyse, so entsteht auf der Kathode ein grauer Anflug, der an der Luft Anlauffarben zeigt.

Es muß sich also ein unedles Metall abgeschieden haben.



Bei den Molybdaten ist bei der Aufnahme der elektrischen Leitfähigkeit besonders darauf zu achten, daß keine Reduktion in niedere Molybdänoxyde eintritt.

Diese Gefahr konnte beim BaMoO_4 noch einigermaßen erfolgreich bekämpft werden, da es noch wenig Neigung besitzt, in oxydierender Atmosphäre bei 900 bis 1000° durch Sauerstoffabgabe zu zerfallen. Die Werte der Leitfähigkeit einer gepreßten Pastille finden sich in Tabelle 9 und Fig. 16. Diese Zahlen sind als Maximalwerte zu betrachten, da man doch nicht ganz genau angeben kann, ob spurenweise niedere Molybdänoxyde zugegen gewesen sind, die als metallische Leiter den spezifischen Widerstand verringern würden.

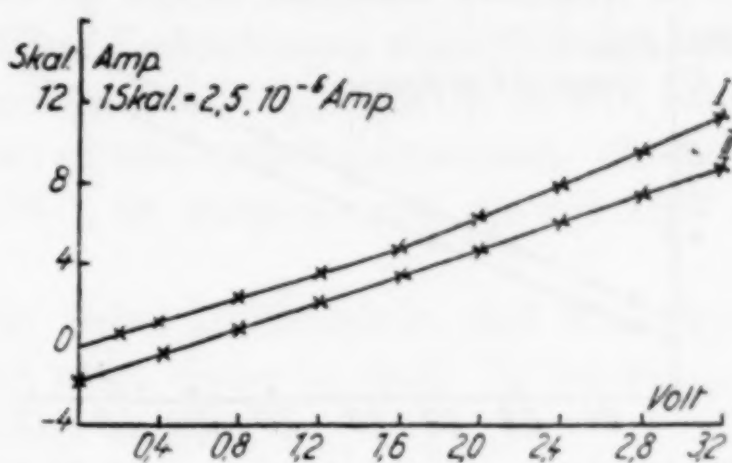


Fig. 15. Stromspannungskurve von CaWO_4
 $t = 1065^\circ$

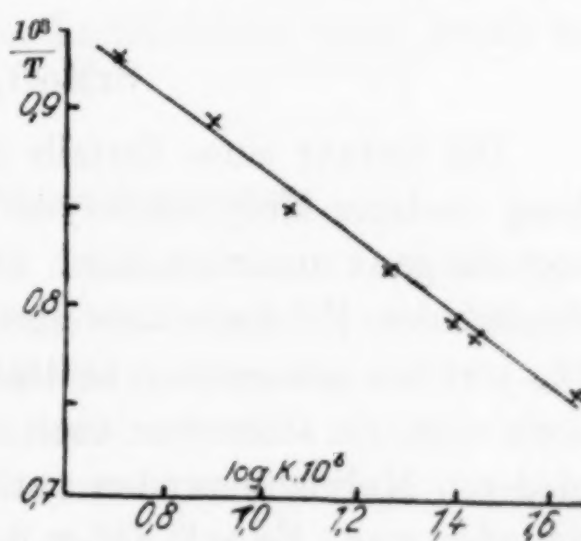


Fig. 16. Elektrische Leitfähigkeit
von BaMoO_4

Tabelle 9

Temp. °C	1050	1005	992	954	905	854	807
k. 10^6	45,3	27,8	25,2	18,5	11,4	7,4	5,0

BaWO_4 leitet den elektrischen Strom ionogen. Das erkennt man wieder aus den Stromspannungskurven, von denen zwei in Fig. 17 verzeichnet sind. I ist aufgenommen, bevor ein elektrischer Strom durch die Substanz geflossen war, II, nachdem man kurze Zeit elektrolysiert hatte. Es tritt also nach einiger Zeit Polarisierung ein. Weiter konnte man beobachten, daß bei stundenlangem Elektrolysieren an der Kathodenseite sich ein schwarzer Beschlag ausbildete. Und schließlich war hier bei einzelnen Pastillen die Bildung von Metallfäden zu

erkennen. Denn bei der Elektrolyse mancher Pastillen (bei allen trat diese Erscheinung nicht ein) fiel der Widerstand nach einiger Zeit ab und schwankte dauernd stark hin und her. Kühlt man unter Strom-

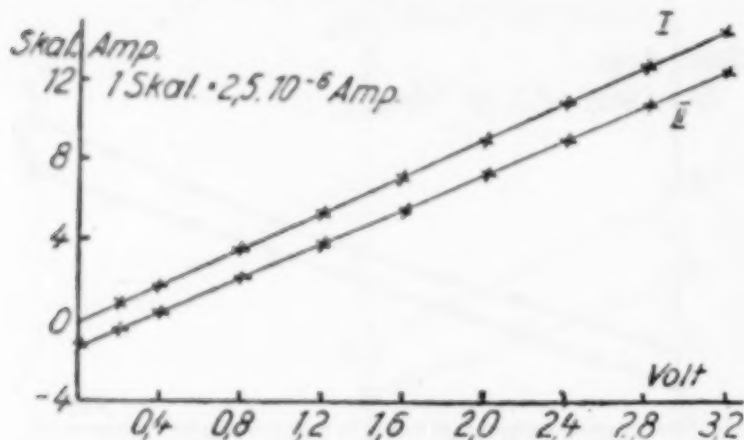


Fig. 17. Stromspannungskurven von BaMoO_4
 $t = 915^\circ$

durchgang ab, so kam es vor, daß an einer Stelle der Widerstand plötzlich sehr anstieg, um dann ebenso plötzlich wieder abzunehmen. Das beruht mit großer Wahrscheinlichkeit darauf, daß die Metallfäden während des Abkühlens zerreißen und durch Elektrolyse wieder neu geschlossen

werden. Dieses Spiel wiederholte sich des öfteren. Selbst bei 200° zeigten diese Pastillen dann noch meßbare Leitfähigkeiten.

SrMoO_4 und CaMoO_4

Die Gefahr eines Zerfalls dieser beiden Verbindungen unter Bildung niederer Molybdänoxyde ist noch größer als beim BaMoO_4 und war nie ganz auszuschalten. Das konnte daran erkannt werden, daß sie nach dem Erhitzen stets einen geringen bläulichen Schimmer hatten. Die von uns gemessenen Leitfähigkeiten dürften deshalb allgemein zu hoch sein, sie stimmten auch nicht gut überein, weil der Gehalt an niederer Molybdänoxyden natürlich bei den einzelnen Pastillen verschieden war. Es soll daher darauf verzichtet werden, sie wiederzugeben. Nur soll vermerkt werden, daß die Leitfähigkeiten der reinen Molybdate wahrscheinlich eine ähnliche Größe haben wie die des BaMoO_4 .

Sowohl die Stromspannungskurven von CaMoO_4 und SrMoO_4 als auch die Elektrolyse deuten darauf hin, daß beide Verbindungen den elektrischen Strom ionogen oder zum Teil ionogen leiten. Denn man erhielt nach kurzer Elektrolyse Gegenspannungen und nach längerer Elektrolyse schied sich an der Kathode ein schwarzer Beschlag nieder. Da nach Angaben von FRIEDRICH¹⁾ die niederer Molybdänoxyde den Strom metallisch leiten, so muß die Ionenleitfähigkeit von den Molybdaten selbst herrühren.

¹⁾ E. FRIEDRICH, Z. Physik 31 (1925), 813; 34 (1925), 637.

3. Schlußbemerkungen

Fassen wir die Ergebnisse über die elektrische Leitfähigkeit zusammen, so finden wir folgende für den im nächsten Abschnitt zu besprechenden inneren Aufbau dieser Verbindungen wesentliche Punkte:

1. Die monoklinen Verbindungen NiWO_4 , MnWO_4 , ZnWO_4 leiten den Strom im Temperaturintervall 600—1000° elektronisch; die Leitfähigkeit von MnWO_4 und NiWO_4 ist ziemlich groß, die von ZnWO_4 sehr klein.

2. MgWO_4 besitzt eine so kleine Leitfähigkeit, daß Messungen über die Art der Leitfähigkeit nicht eindeutig sind. Es scheint um 1000° herum ein Elektronenleiter zu sein.

3. Das monokline CdWO_4 ist ebenso wie die tetragonalen Verbindungen BaWO_4 , SrWO_4 , CaWO_4 , BaMoO_4 , SrMoO_4 und CaMoO_4 ein Ionenleiter. Die Leitfähigkeit von CaWO_4 ist sehr klein, während die anderen gut meßbare Werte liefern. SrMoO_4 und CaMoO_4 zerfallen spurenweise bei hohen Temperaturen unter Bildung von niederen Molybdänoxyden, so daß die Größe der Leitfähigkeit nicht genau angegeben werden kann.

IV. Der innere Aufbau bei höheren Temperaturen

In diesem Abschnitt sollen zunächst die monoklinen Verbindungen NiWO_4 , MnWO_4 , ZnWO_4 und MgWO_4 , bei denen die Verhältnisse am klarsten liegen, abgehandelt werden; dann folgt das CdWO_4 , das aus der Reihe der monoklinen Verbindungen herausfällt; daran schließt sich eine kurze Bemerkung über die monoklinen Molybdate an und zum Schluß werden die tetragonalen Wolframate und Molybdate der Erdalkalien, die sich einheitlich verhalten, besprochen.

1. NiWO_4 , MnWO_4 , ZnWO_4 und MnWO_4

Wir haben im vorigen Abschnitt gesehen, das NiWO_4 , MnWO_4 und ZnWO_4 Elektronenleiter bei Temperaturen zwischen 600 und 1000° sind, und daß das MgWO_4 eine äußerst kleine Leitfähigkeit zeigt. Weiter konnten wir feststellen, daß trotzdem in dem gleichen Temperaturintervall diese Stoffe gut meßbare innere Diffusion ausführen. Das konnte einmal bei der Bestimmung der Fremddiffusion bemerkt werden.¹⁾ So war der Diffusionskoeffizient von Cd in ZnWO_4 bei 1000° etwa $17 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Tag}$, von Ni in MnWO_4 bei 1000° $5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Tag}$, von Mn in NiWO_4 bei 1000° $8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Tag}$, von W in ZnMoO_4 bei

¹⁾ W. JANDER, Z. anorg. u. allg. Chem. 191 (1930), 171.

850° $2,5 \cdot 10^{-6}$ cm/Tag, von Mo in ZnWO_4 $5,5 \cdot 10^{-6}$ cm²/Tag, von Mo in MgWO_4 bei 800° $2,0 \cdot 10^{-6}$ cm²/Tag. Andererseits reagieren MgO und ZnWO_4 oder MgO und MnWO_4 schon von etwa 550° an recht schnell miteinander, wobei die Reaktion in der Weise verläuft, daß das WO_3 zum MgO springt und ebenso das WO_3 im MgWO_4 wandert.¹⁾

Aus der Leitfähigkeit und der Fremddiffusion sind wir zu dem Schluß gezwungen, daß in diesen Verbindungen keine Ionen den inneren Platzwechsel ausüben. Es bleiben deshalb nur die freien ungeladenen Atome, die Oxyde MeO und WO_3 oder die ganzen Moleküle übrig. Den Gedanken an einen Platzwechsel der freien ungeladenen Atome können wir hier als absurd bezeichnen, wir brauchen ihn daher gar nicht zu berücksichtigen. Wir haben demnach nur zwischen der Diffusion der Einzeloxyde und der Moleküle zu entscheiden. Eine Wanderung so großer Stücke, wie es die Gesamtmoleküle sind, im Kristallgitter ist an und für sich schon etwas unwahrscheinlich und erst ganz kurz unterhalb des Schmelzpunktes zu erwarten. Denn TAMMANN²⁾ fand, daß organische Moleküle, die ja zum größeren Teil ein Molekülgitter besitzen, erst oberhalb 0,9 der absoluten Schmelztemperatur den Beginn merklicher Diffusion zeigen. Wir befinden uns aber bei diesen Substanzen bei viel tieferen relativen Temperaturen. Gegen eine Diffusion der Gesamtmoleküle und für eine solche der Einzeloxyde sprechen auch die Reaktionen zwischen MgO und ZnWO_4 bzw. MnWO_4 . Wie wir schon oben bemerkten, konnten wir nachweisen, daß einmal WO_3 bei dieser Umsetzung vom ZnO bzw. MnO zum MgO überspringt, daß weiter das WO_3 in dem gebildeten MgWO_4 beweglich sein muß, und daß es ebenso im ZnWO_4 und MnWO_4 Platzwechsel ausübt. Diese Befunde stützen auch im hohen Maße die auf Grund der Versuche über die Fremddiffusion und die elektrische Leitfähigkeit aufgestellte Behauptung, daß keine Ionen den inneren Platzwechsel ausüben.

Wegen der großen Wichtigkeit der Tatsachen und der gewonnenen Schlüsse ist es natürlich notwendig alle Fehlermöglichkeiten zu bedenken und auszuschließen. Dazu müssen wir besonders die Größe der elektrischen Leitfähigkeit und den Diffusionskoeffizienten vergleichen. Denn es könnte sein, daß die Verbindungen ZnWO_4 , NiWO_4 und MnWO_4 zwar hauptsächlich Elektronenleiter sind, daß sie aber daneben in sehr geringer Menge auch Ionenleitfähigkeit zeigen, die nicht bemerkt wurde, die aber die gesamte Diffusion übernehmen.

¹⁾ W. JANDER, Z. anorg. u. allg. Chem. 190 (1930), 397.

²⁾ G. TAMMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. 157 (1926), 321.

Das gleiche gilt für die äußerst geringe Leitfähigkeit des MgWO_4 . Sowohl v. HEVESY¹⁾ als auch TUBANDT²⁾ haben nachweisen können, daß man mit Hilfe der für Flüssigkeiten gültigen Beziehung

$$D = \frac{R \cdot T}{N} \cdot B$$

(D = Diffusionskoeffizient, B = Geschwindigkeit unter der Wirkung der Kraft = 1, N = LOSCHMIDT'sche Zahl) bei Kenntnis der Überführungszahl aus der Ionenleitfähigkeit den Selbstdiffusionskoeffizienten berechnen kann. Dieser ist dem Koeffizienten der Fremddiffusion ähnlich, wenn letztere mit möglichst gleichgebauten Ionen vorgenommen wird.

Bei unseren Versuchen kennen wir weder die Überführungszahl noch den eventuellen Anteil der Ionen an der Gesamtleitfähigkeit. Da die Berechnung aber eine Fehlerrechnung sein soll, so müssen wir die schlimmsten Annahmen machen. Das ist der Fall, wenn wir einmal die Gesamtleitfähigkeit als Ionenleitung annehmen — was falsch ist — und weiter die Überführungszahl = 1 setzen — was auch falsch ist. Führt man die Rechnung durch, so findet man für die Temperaturen bei denen Diffusionsmessungen vorgenommen wurden, Zahlen, die in Tabelle 10 zusammengestellt sind. Dabei ist in Reihe 2 die Verbindung, in Reihe 3 die Temperatur, in Reihe 4 die Größe der Leitfähigkeiten, wie sie sich aus dem Abschnitt III ergeben, aufgetragen. Für MgWO_4 mußte dabei zu tieferen Temperaturen für NiWO_4 und MnWO_4 zu höheren extrapoliert werden. Die aus k nach der obigen Formel berechneten Diffusionskoeffizienten finden sich in Kolumne 5. Dann folgen in 6 die Koeffizienten der Fremddiffusion, wie sie sich aus der Diffusionsfähigkeit ergaben³⁾, und in 7 die Fremdschubstanz, mit der diese ermittelt wurden.

Tabelle 10

1	2	3	4	5	6	7
Nr.	Verbindung	Temp. in °C	$k \cdot 10^6$	$D_{\text{brr.}} \cdot 10^6$ in cm^2/Tag	$D_{\text{fremd}} \cdot 10^6$ in cm^2/Tag	Fremdsubst.
1	ZnWO_4	1000	8,5	40	17	Cd
2	ZnWO_4	850	1,0	4	5,5	MoO_3
3	MgWO_4	800	etwa 0,02	etwa 0,08	2,0	MoO_3
4	NiWO_4	970	etwa 600	etwa 2800	8	Mn
5	MnWO_4	970	etwa 3000	etwa 14000	4,5	Ni

¹⁾ G. v. HEVESY u. G. RIENÄCKER, Ann. Phys. (4) 84 (1927), 674.

²⁾ C. TUBANDT, H. REINHOLD u. W. JOST, Z. anorg. u. allg. Chem. 177 (1928), S. 253.

³⁾ W. JANDER, l. c.

Aus dieser Tabelle ist folgendes abzulesen. Obwohl die schlechtesten Annahmen gemacht wurden, sind die Diffusionskoeffizienten beim ZnWO_4 nicht größer als die Koeffizienten der Fremddiffusion, beim MgWO_4 ganz wesentlich kleiner. Das heißt aber nichts anderes, als daß man beim Einsetzen der unbekannten wahren Werte der hypothetischen Ionenleitfähigkeit, die höchstens 1% der Gesamtleitfähigkeit ausmachen könnten, viel zu kleine Werte für die Selbstdiffusion erhalten werden, so daß man damit niemals die Fremddiffusion erklären kann. Weiter ist zu erwähnen, daß die Diffusionskoeffizienten der Fremddiffusion stets Minimalwerte darstellen, wodurch der Unterschied noch vergrößert wird. Das alles steht aber in schönster Übereinstimmung mit der obigen Behauptung der Diffusion von Oxyden, nicht von Ionen.

Anders ist es beim NiWO_4 und MnWO_4 . Hier wurden so hohe metallische Leitfähigkeiten gefunden, daß wir nicht ohne weiteres entscheiden können, ob nebenher noch eine sehr geringe Ionenleitfähigkeit läuft, die die gesamte Diffusion übernimmt. Denn beträgt die Ionenleitfähigkeit 1% der Gesamtleitfähigkeit, so würde der berechnete Selbstdiffusionskoeffizient der Größenordnung nach mit dem Koeffizienten der Fremddiffusion übereinstimmen. Aus den Leitfähigkeiten und der Diffusionsfähigkeit können wir demnach hier keine eindeutige Entscheidung treffen. Dagegen konnte durch Reaktion im festen Zustande zwischen MgO und MnWO_4 einwandfrei nachgewiesen werden, daß MnWO_4 Beweglichkeit von WO_3 zeigt. NiWO_4 wird sich genau so verhalten.

Aus allen Tatsachen können wir abschließend uns ein Bild machen über den inneren Aufbau von ZnWO_4 , MgWO_4 , MnWO_4 und NiWO_4 . Diese Verbindungen zeigen zum mindesten in der Hauptsache Oxyddiffusion. Im Temperaturintervall von 600—1000° müssen also im Kristall die Einzeloxyde MgO , ZnO , NiO , MnO und WO_3 für sich Schwingungen ausführen können, woraus folgt, daß das Kristallgitter auch aus diesen aufgebaut sein muß. Wir haben demnach hier zum ersten Male das Doppelgitter einwandfrei nachgewiesen, wie wir es in der ersten Mitteilung theoretisch beschrieben hatten. Wenn man diese Verbindungen für das angegebene Temperaturgebiet formelmäßig erfassen will, so muß man sie

$\text{MgO} \cdot \text{WO}_3$, $\text{ZnO} \cdot \text{WO}_3$, $\text{NiO} \cdot \text{WO}_3$, $\text{MnO} \cdot \text{WO}_3$

schreiben.

2. CdWO_4

CdWO_4 bildet unter den monoklinen Wolframatn eine Ausnahme. Es wurde hier ionogene Leitfähigkeit gefunden. Während also die

anderen, das NiWO_4 , MnWO_4 , ZnWO_4 und MgWO_4 , eine reine oder fast reine Oxyddiffusion zeigen, müssen im CdWO_4 zum mindesten zum Teil Ionen beweglich sein. Ob außerdem noch die Einzeloxyde wandern können, läßt sich aus dem Vergleich der Leitfähigkeit mit der Diffusionsfähigkeit nicht entscheiden. Denn die Berechnung der Selbstdiffusion aus der Leitfähigkeit nach dem gleichen Verfahren wie bei den anderen, ergab um etwa eine Zehnerpotenz höhere Werte als die Fremddiffusion (vgl. Tabelle 11, die genau so zusammengestellt ist wie 10). Woher der Unterschied kommt, soll hier nicht weiter untersucht werden, da er für unseren Zweck unwesentlich ist.

Tabelle 11

1	2	3	4	5	6
Nr.	Temp. in °C	$k \cdot 10^6$	$D_{\text{ber.}} \cdot 10^6$ in cm^2/Tag	$D_{\text{fremd}} \cdot 10^6$ in cm^2/Tag	Fremdsubst.
6	960	etwa 60	etwa 270	etwa 10	Zn
7	1000	etwa 90	etwa 400	etwa 12	Zn

Aus diesen Versuchen sieht es so aus, als ob CdWO_4 ein reiner Ionenleiter wäre und keine Oxyddiffusion besitzt. Demgegenüber stehen aber Reaktionen im festen Zustande. Aus der Umsetzung $\text{CdO} + \text{ZnWO}_4$ konnte zwar keine Entscheidung getroffen werden, aber bei der Reaktion $\text{MgO} + \text{CdWO}_4$ hatten wir die Anschauung vertreten, daß die Umsetzung durch das Überspringen von WO_3 getätigt wird und daß die darauffolgende Diffusion durch das WO_3 erfolgt.¹⁾ Hieraus ist man geneigt anzunehmen, daß im CdWO_4 außer Ionen auch noch die Einzeloxyde beweglich sind und daß sich zwischen den Ionen und den Einzeloxyden bei höheren Temperaturen ein Gleichgewicht einstellt. Wir könnten es hier vielleicht mit einem Fall zu tun haben, wie wir ihn theoretisch in der ersten Mitteilung behandelt hatten. Der eigentliche Beweis steht aber noch aus und wir möchten deshalb diese Anschauung nur mit allem Vorbehalt wiedergeben.

Es ist noch ganz interessant, festzustellen, daß CdWO_4 gerade an der Grenze zwischen den tetragonalen und monoklinen Verbindungen steht (vgl. Tabelle 1). Ein Herausfallen aus der monoklinen Reihe ist demnach hier am leichtesten zu verstehen.

3. Die monoklinen Molybdate zweiwertiger Metalle

Von den monoklinen Molybdaten wurden keine Leitfähigkeiten bestimmt, weil sie bei höheren Temperaturen noch stärker in niedere

¹⁾ W. JANDER, l. c.

Molybdänoxyde zerfallen als CaMoO_4 und SrMoO_4 . Es lassen sich aber trotzdem einige Angaben über den inneren Aufbau bei höheren Temperaturen machen. Bei der Reaktion $\text{MgO} + \text{ZnMoO}_4$ konnten wir nachweisen, daß Umsetzung und Diffusion durch die Beweglichkeit des MoO_3 bewerkstelligt wird.¹⁾ Daraus würde für MgMoO_4 und ZnMoO_4 auch auf ein Doppeloxydgitter zu schließen sein. Das gleiche wird mit hoher Wahrscheinlichkeit auch für MnMoO_4 und NiMoO_4 gelten.

4. Die tetragonalen Erdalkaliverbindungen

Die Verbindungen BaWO_4 , SrWO_4 , CaWO_4 , BaMoO_4 , SrMoO_4 und CaMoO_4 verhalten sich in bezug auf die Art der Leitfähigkeit gleich. Sie sind Ionen- oder gemischte Leiter der Elektrizität. Als Ionen kommen in Frage entweder Me^{++} , WO_4^{--} bzw. MoO_4^{--} oder Me^{6+} , W^{6+} bzw. Mo^{6+} und O^{2-} . Das würde heißen, daß wir es bei höheren Temperaturen entweder mit einem reinen Ionengitter (Typ I der ersten Mitteilung) oder mit einem Gitter, wie wir es unter Typ II beschrieben haben, zu tun haben. Daß W^{6+} und Mo^{6+} -Ionen auftreten, halten wir für nicht wahrscheinlich. Wir brauchen diesen Fall daher nicht weiter zu diskutieren. Diese Verbindungen dürften dementsprechend bei Temperaturen zwischen 600 und 1100° ein reines oder fast reines Ionengitter besitzen, wobei als Ionen Me^{++} und WO_4^{--} oder MoO_4^{--} auftreten.

Es ist nun notwendig, die Leitfähigkeit und die Diffusionsfähigkeit miteinander zu vergleichen. Rechnet man wieder unter der Annahme völlig einseitiger reiner Ionenleitung den Koeffizienten der Selbstdiffusion aus, so findet man für die Verbindungen BaWO_4 , SrWO_4 , CaWO_4 und BaMoO_4 Zahlen, die in Tabelle 12, Kolumne 5 verzeichnet sind. Nimmt man dagegen an, daß die Überföhrungszahl 0,5 ist,

Tabelle 12

1	2	3	4	5	6	7
Nr.	Verbindung	Temp. in °C	$k \cdot 10^6$	$D_{\text{ber.}} \cdot 10^6$ in cm^2/Tag	$D_{\text{fremd.}} \cdot 10^6$ in cm^2/Tag	Fremd- subst.
1	BaWO_4	1000	9	43 (21)	1,5	Sr
2	BaWO_4	950	6	27 (13)	8,3	MoO_3
3	SrWO_4	1000	75	350 (175)	1,5	Ca
4	SrWO_4	1000	75	350 (175)	2,2	Ba
5	SrWO_4	950	60	270 (135)	7,9	MoO_3
6	CaWO_4	1000	1,2	6 (3)	2,1	Sr
7	BaMoO_4	950	18	82 (41)	3,0	WO_3

¹⁾ W. JANDER, l. c.

so errechnet man die eingeklammerten Zahlen. Der wahre Wert wird für das schnellere Ion zwischen beiden liegen, wenn die Leitfähigkeit nur durch Ionen, nicht auch nebenher durch Elektronen getätigt wird. Beim Vergleich dieser Werte mit den Koeffizienten der Fremddiffusion¹⁾ (Kolumne 6) erkennt man folgendes: Wenn man bedenkt, daß die Koeffizienten der Fremddiffusion Minimalwerte darstellen, daß weiter Fremddiffusion und Selbstdiffusion niemals völlig übereinstimmen können, und daß es sich schließlich nur um größenordnungsmäßige Bestimmungen handelt, so findet man recht gute Übereinstimmung beim BaWO_4 und CaWO_4 (Versuch 2 und 6). Wenn man weiter bedenkt, daß die Zahlen der elektrischen Leitfähigkeit beim BaMoO_4 als Maximalwerte zu betrachten waren (vgl. Abschnitt III), so dürfte auch beim BaMoO_4 (Versuch 7) die Übereinstimmung eine befriedigende sein. Dagegen sind die Unterschiede beim SrWO_4 recht erheblich und zwar ist der aus der Leitfähigkeit berechnete Koeffizient stets viel zu hoch gegenüber dem anderen. Ob SrWO_4 außer Ionenleitung noch Elektronenleitung besitzt, ob der Unterschied von dem einfachen Nichtübereinstimmen der Selbst- und Fremddiffusion herührt oder ob die Bestimmung der Leitfähigkeit falsch ist, kann noch nicht entschieden werden.

Aus allen diesen Tatsachen geht hervor, daß die Erdalkaliverbindungen eine Diffusion von Ionen zeigen. Das steht in einem gewissen Gegensatz zu manchen Tatsachen und Vorstellungen aus den Reaktionen im festen Zustande, aus denen wir z. B. geschlossen hatten, daß CaWO_4 und CaMoO_4 bei höheren Temperaturen eine Oxyddiffusion besitzen müßten. Wir waren in der ersten Mitteilung näher darauf eingegangen.²⁾ Da die Verhältnisse noch unklar sind, wollen wir an dieser Stelle nur ganz kurz darauf hinweisen, daß der Gegensatz auf zweierlei Art erklärt werden kann. Einmal könnten diese Verbindungen neben der Ionenleitung noch Oxyddiffusion zeigen. Wenn aber das nicht der Fall ist, dann muß andererseits die eine oder andere theoretische Folgerung, die wir aus den Reaktionen im festen Zustande gewonnen hatten, etwas abgeändert werden. Diese Abänderungen sind aber nur nebensächlicher Natur. Darüber können erst weitere Versuche Auskunft geben.

V. Zusammenfassung

1. NiWO_4 , MnWO_4 und ZnWO_4 sind reine Elektronenleiter; CdWO_4 , die Erdalkaliwolframate und -molybdate leiten den elek-

¹⁾ W. JANDER, Z. anorg. u. allg. Chemie **191** (1930), 171.

²⁾ Vgl. vorhergehende Arbeit, Abschnitt IV.

trischen Strom ionogen oder gemischt. MgWO_4 zeigt einen so hohen spezifischen Widerstand, daß ein eindeutiges Resultat nicht gewonnen werden kann, es scheint den Strom elektronisch zu leiten.

2. Die Folgerungen, die aus den Leitfähigkeiten, der Diffusionsfähigkeit und einigen Reaktionen im festen Zustande für den inneren Aufbau dieser Verbindungen bei höheren Temperaturen zu ziehen waren, ergaben, daß NiWO_4 , MnWO_4 , ZnWO_4 , MgWO_4 und die entsprechenden Molybdate zwischen 600 und 1100° ein Doppeloxydgitter aufweisen, während CdWO_4 und die Erdalkaliwolframate und -molybdate in dem gleichen Temperaturintervall ein Ionengitter besitzen. In CdWO_4 könnte auch, da es allem Anschein nach neben der Ionen-diffusion auch noch Beweglichkeit der Oxyde zeigt, eine Art Gleichgewicht zwischen den Ionen Cd^{++} und WO_4^{--} und den Einzeloxyden CdO und WO_3 im Kristall auftreten.

Würzburg, Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Juli 1930.

Über das Zweistoffsystem Eisen-Bor und über die Struktur des Eisenborides Fe_4B_2

VON FRANZ WEVER UND ANTON MÜLLER

Mit 10 Figuren im Text

Unter den Legierungselementen des technischen Eisens nimmt der Kohlenstoff in struktureller Beziehung eine Sonderstellung ein. Während diese ohne Ausnahme echte Substitutionsmischkristalle bilden, geht der Kohlenstoff mit dem γ -Eisen einen Einlagerungsmischkristall ein, bei dem die gelösten Atome in den Lücken des Eisengitters angeordnet sind.^{1,2)}

Die innere Ursache für das anormale Verhalten des Kohlenstoffs bei der Mischkristallbildung ist heute noch nicht aufgeklärt, es ist möglich, daß sie mit dem kleinen Atomradius des Kohlenstoffs zusammenhängt. Damit gewinnt eine Klärung des Verhaltens der dem Kohlenstoff im periodischen System benachbarten Elemente mit kleinen Atomradien besondere Bedeutung. Über eine in diesem Zusammenhange durchgeführte Untersuchung des Zweistoffsystems Eisen-Bor soll nachstehend kurz berichtet werden.³⁾

Über das System Eisen-Bor liegen Arbeiten von G. HANNESSEN⁴⁾ sowie von N. TSCHISCHEWSKY und A. HERDT⁵⁾ vor, die sich in ihrer Auffassung erheblich voneinander unterscheiden. G. TAMMANN und R. VOGEL⁶⁾ konstruieren daher, ohne selbst Untersuchungen anzustellen, ein neues Zustandsschaubild, das sie ihrer Arbeit über das ternäre System Eisen-Bor-Kohlenstoff zugrunde legen. Sie nehmen eine Verbindung Fe_2B und ein Eutektikum bei 3,5% B und 1165° an. Der γ -Mischkristall des Eutektikums soll 0,08% B, der gesättigte γ -Mischkristall 3,5% B enthalten und sich bei 760° spalten; der Ge-

¹⁾ A. WESTGREN, Journ. Iron Steel Inst. 103 (1921), 303.

²⁾ F. WEVER u. P. RÜTTEN, Mitt. K.-W.-Inst. Eisenforsch. 6 (1924), 1.

³⁾ F. WEVER u. A. MÜLLER, Mitt. K.-W.-Inst. Eisenforsch. 11 (1929), 193.

⁴⁾ G. HANNESSEN, Z. anorg. Chem. 89 (1915), 257.

⁵⁾ N. TSCHISCHEWSKY u. A. HERDT, Journ. Russ. Met. Ges. (1915); Ref. Iron Age 98 (1916), 396.

⁶⁾ G. TAMMANN u. R. VOGEL, Z. anorg. u. allg. Chem. 123 (1922), 225.

halt des dabei entstehenden α -Mischkristalls wird zu 0,08% angenommen. TAMMANN und VOGEL schließen sich damit im wesentlichen den Ergebnissen von TSCHISCHEWSKY und HERDT an.

Gegen die Arbeiten von HANNESSEN wie von TSCHISCHEWSKY und HERDT bleibt vor allem einzuwenden, daß keinerlei Angaben über den Reinheitsgrad der Schmelzen gemacht werden. Wie wir wiederholt feststellten, läßt sich in dem bei beiden Versuchsreihen benutzten Kohlerohrkurzschlußofen nach G. TAMMANN die Aufkohlung nur durch besondere Vorsichtsmaßregeln auf ein unschädliches Maß zurückführen. Ferner findet bei Verwendung kieselsäurehaltiger Schmelzgefäße, Rührstäbe oder Thermoelementschutzrohre, wie wir ebenfalls beobachteten, eine lebhaft Siliciumreduktion statt. Die dadurch bedingten, sowohl bei HANNESSEN als auch bei TSCHISCHEWSKY und HERDT mit großer Wahrscheinlichkeit zu vermutenden Verunreinigungen an Kohlenstoff und Silicium machen sich gerade bei den Eisen-Borlegierungen besonders stark geltend, da der Einfluß des Bors sehr schnell hinter dem anderer Beimengungen zurücktritt.

Herstellung der Schmelzen. Aus den im Vorstehenden berührten Gründen wurden die 50-g-Schmelzen trotz der beträchtlichen Kosten ausschließlich in Magnesiatiegeln der Staatlichen Porzellanmanufaktur, Berlin, hergestellt. Als Ausgangsstoffe wurden Elektrolyt-eisen und GOLDSCHMIDT'sches Ferrobor mit 30,4% B, 0,06% C, 0,89% Si, 0,62% Mn und 4,30% Al verwandt, die Gehalte der Proben wurden stets analytisch nachgeprüft. Der Gehalt an Silicium war trotz der vorsichtigen Arbeitsweise z. T. ziemlich hoch, wofür das benutzte unreine Ferrobor mit 0,89% Si sowie die aus kieselsäurehaltiger Pythagorasmasse bestehenden Thermoelementschutzrohre verantwortlich zu machen sind. Der Kohlenstoff hielt sich durchweg in sehr niedrigen Grenzen, die für unschädlich gehalten werden können. Infolge des hohen Aluminiumgehaltes der Ausgangslegierungen kamen die borreichen Schmelzen bis auf 1% Al. Da es nicht gelang, ein reineres Ferrobor zu beschaffen, blieb nichts anderes übrig, als den Einfluß des Aluminiums auf die Umwandlungspunkte des Eisens mit in die Untersuchung einzubeziehen und eine Extrapolation der Ergebnisse auf aluminiumfreie Legierungen vorzunehmen. Bei größeren Borgehalten und den damit verbundenen beträchtlichen Verunreinigungen war diese Extrapolation jedoch immer sehr unsicher; es verbot sich aus diesem Grunde, die Untersuchung über einen Gehalt von etwa 16% B hinaus fortzusetzen.

Für die Herstellung der Versuchsschmelzen wurde zuerst ein

kleiner Hochfrequenzofen¹⁾ mit 10-kW-Generator der C. Lorenz A.-G., Berlin-Tempelhof, benutzt. Die Abkühlungsgeschwindigkeit des sehr stark wassergekühlten Hochfrequenzofens war jedoch für einen Teil der thermischen Beobachtungen reichlich groß, so daß es notwendig wurde, eine Reihe von Ergänzungsschmelzen im Kohlerohrkurzschlußofen nach TAMMANN anzufertigen. Hierbei wurden die Magnesia-schmelztiegel in etwas weitere Pythagorasrohre von Haldenwanger, Spandau, eingesetzt, und der Zwischenraum ebenso wie der innere Tiegel mit Wasserstoff durchgespült, um eine Aufkohlung nach Möglichkeit zu vermeiden. Die Kohlenstoffaufnahme blieb bei diesem Verfahren im Durchschnitt unter 0,01%.

Thermische Analyse. Die thermische Analyse konnte zum größeren Teil mit Hilfe einfacher Abkühlungskurven durchgeführt werden. Diese wurden bei abgestelltem Ofenstrom mit der früher beschriebenen Registriereinrichtung nach S. KURNAKOW^{2,3)} aufgenommen, während unmittelbar am Ofen ein Zeigergalvanometer für die subjektive Beobachtung angeschlossen war. Die aus den Abküh-

Zahlentafel 1. Thermische Umwandlungen der Eisen-Bor-Legierungen

Schmelze Nr.	Analyse				Schmelz- punkt °C	Eutek- tischer Halte- punkt °C	A ₄ °C	A ₃ °C	A ₂ °C	Peri- tektische Hori- zontale °C	Umwand- lungen der Verbdg. FeB °C
	B %	Si %	Al %	C %							
78	0,02	0,01	0,01	0,01	1521	—	1385	917	769	—	—
72	0,04	0,07	0,03		1510	1177	1380	—	770	—	—
73	0,19	0,05	0,06		1510	1171	1381	915	767	—	—
74	0,23	0,09	0,12		1502	—	1381	—	767	—	—
77	0,48	0,06	0,05		1477	1172	1370	917	764	—	—
79	0,59	0,11	0,03	0,02	1452	1173	1355	927	769	—	—
80	0,75	0,07	0,13		1452	1178	1348	942	770	—	—
81	1,7	0,12	0,43		1365	1181	—	983	770	—	—
82	2,3	0,08	0,33		1333	1196	—	—	766	—	—
84	2,4	0,21	0,55		1331	1196	—	—	764	—	—
83	3,9	0,10	0,43		1196	1196	—	—	766	—	—
85	4,5	0,42	0,93		1208	1208	—	—	—	—	—
86	6,5	0,49	0,73		1276	1215	—	—	—	—	—
87	8,1	0,27	1,69		1348	1214	—	—	—	—	—
88	8,9	0,45	1,93		1360	1221	—	—	—	—	—
89	9,0	0,21	1,10		1389	1220	—	—	—	—	—
90	11,0	0,26	1,36		1412	—	—	—	—	1386	1131
91	12,1	0,24	1,68		1452	—	—	—	—	1376	1134
93	14,4	0,20	1,90		1553	—	—	—	—	1321	1141
94	15,0	0,23	2,09		1552	—	—	—	—	1340	(1182 u. 1054)
95	17,0	0,54	—		1500	1428	—	—	—	—	(1180 u. 1054)

¹⁾ F. WEVER u. W. FISCHER, Mitt. K.-W.-Inst. Eisenforsch. 8 (1926), 149.

²⁾ S. KURNAKOW, Z. anorg. Chem. 42 (1904), 184.

³⁾ F. WEVER u. K. APEL, Mitt. K.-W.-Inst. Eisenforsch. 4 (1923), 87.

lungskurven ermittelten thermischen Effekte sind in Zahlentafel 1 wiedergegeben. Das daraus abgeleitete, durch Ausschalten des Einflusses der Verunreinigungen idealisierte Diagramm ist in Fig. 1 dargestellt.

Die Gleichgewichtslinie beginnender Erstarrung fällt vom Schmelzpunkt des Eisens *S* um etwa 90° je Prozent Bor bis zu einem eutektischen Punkt *E* bei 3,8% B und 1174°. Sie steigt von dort aus bis zum

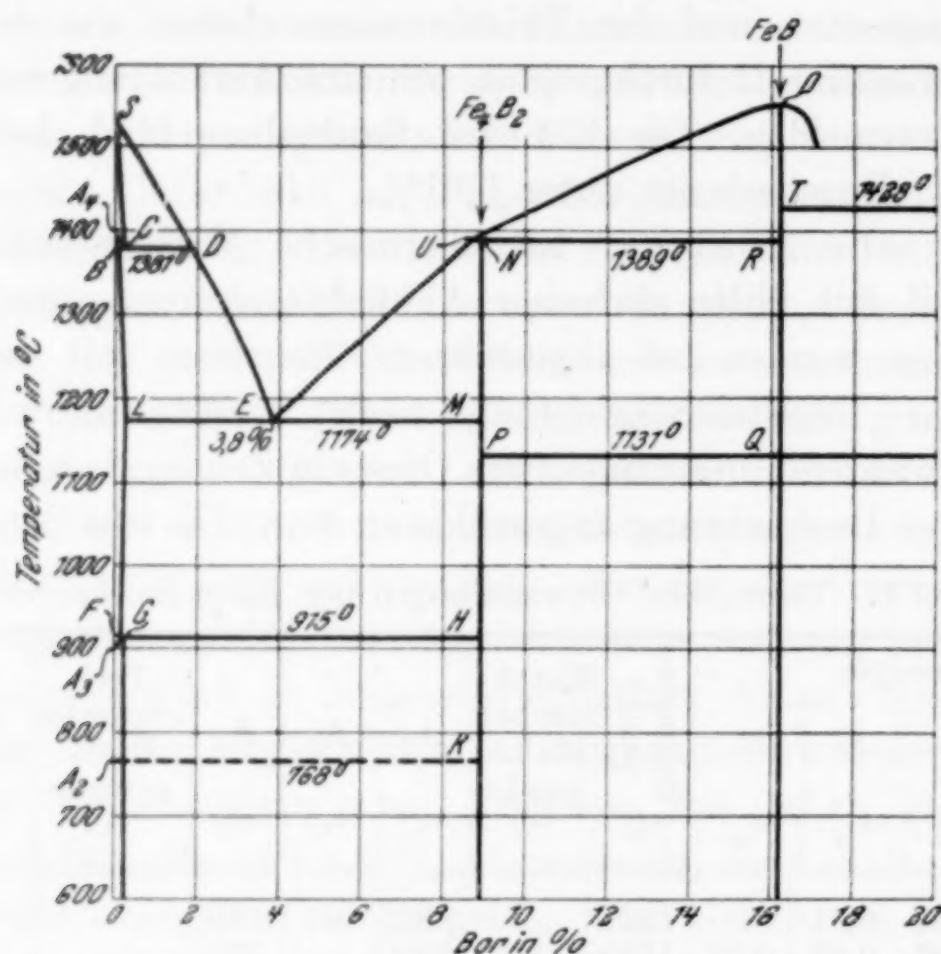


Fig. 1. Das idealisierte Zustandsschaubild Eisen-Bor

Punkt *U* bei 1389° und etwa 8,75% B; oberhalb 8,75% B steigt die Liquiduslinie weiter an bis zu einem Maximum *O* bei etwa 1550° und 16,2% B. Bei weiterer Zunahme des Borgehaltes tritt wieder ein Abfall ein, der nicht mehr quantitativ verfolgt werden konnte.

Aus den Schmelzen scheiden sich bis zu einer Konzentration von 1,9% B primäre δ -Mischkristalle aus; der bei 1381° gesättigte Mischkristall *C* muß etwa 0,15% B enthalten. Bei 1381° tritt eine Umsetzung ein; der dabei gebildete γ -Mischkristall enthält etwa 0,10% B. Der Verlauf der Umwandlungslinie *A₄C* geht deutlich aus den Abkühlungskurven hervor. Die Gehalte der störenden Beimengungen sind in diesem Bereich noch so niedrig, daß eine wesentliche Fälschung durch sie nicht entstehen kann; auf jeden Fall ist der Einfluß des Bors auf die *A₄*-Umwandlung seiner Richtung nach als Erniedrigung sichergestellt. Der Abstand *B C* ist vermutlich sehr klein.

In dem Konzentrationsbereich von B bis D sollten die Abkühlungskurven einen der peritektischen Umsetzung entsprechenden Haltepunkt bei 1381° zeigen. Nach Zahlentafel 1 sinkt jedoch die Temperatur dieses Haltepunktes von $0,7\%$ B ab mit steigendem Borgehalt zu immer tieferen Werten bis auf 1348° bei $1,2\%$ B; oberhalb $1,2\%$ ist der thermische Effekt nicht mehr nachweisbar. Wir werden weiter unten zeigen, daß der Einfluß des beigemengten Aluminiums und Siliciums in der gleichen Richtung geht. In das Idealdiagramm der Fig. 1 ist der bei $0,30\%$ B beobachtete Wert von 1381° eingesetzt.

Zwischen $1,9$ und $3,8\%$ B scheidet sich längs $D E$ ein γ -Mischkristall aus, dessen Sättigungsgrenze zwischen $0,10\%$ B bei 1381° und etwa $0,15\%$ B bei der eutektischen Temperatur von 1174° verläuft. Aus den übereutektischen Schmelzen zwischen $3,8$ und $8,9\%$ B kristallisiert längs $E U$ eine neue Phase, deren Zusammensetzung nahe bei 9% B liegen muß.

Der eutektische Haltepunkt ist auf den Zeit-Temperaturkurven aller Legierungen zwischen $0,20$ und $9,0\%$ B vorhanden. Er ist bereits bei $0,20\%$ B so deutlich ausgeprägt, daß die Konzentration des bei der eutektischen Temperatur gesättigten γ -Mischkristalles noch merklich unterhalb dieses Gehaltes liegen muß. Die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation erreicht in der Gegend von 4% B ein Maximum; in Verbindung mit dem später zu behandelnden Befund der mikroskopischen Untersuchungen nehmen wir das Eutektikum bei $3,8\%$ B an. Die eutektische Temperatur ist wegen der vorhandenen Verunreinigungen unsicher; sie steigt mit zunehmendem Borgehalt langsam bis auf 1214° bei $8,9\%$ B an. Wir halten den bei den niedrigsten Borkonzentrationen und entsprechend kleinen Verunreinigungen beobachteten Mittelwert von 1174° für am zuverlässigsten.

Die Abkühlungskurve einer Legierung mit $9,0\%$ B zeigt neben der sehr stark ausgeprägten primären Verzögerung bei 1389° noch einen schwachen eutektischen Haltepunkt. Durch die später zu besprechenden Röntgenuntersuchungen wird jedoch vollkommen eindeutig bewiesen, daß die längs der Gleichgewichtslinie $E U$ primär abgeschiedene Komponente des Eutektikums der Verbindung Fe_4B_2 mit einem theoretischen Borgehalt von $8,84\%$ entspricht, demnach müßte der eutektische Haltepunkt bei diesem Borgehalt verschwinden. Diese Unstimmigkeit läßt darauf schließen, daß die Verbindung Fe_4B_2 inkongruent schmilzt und daß sich die dadurch bedingten Konzentrationsunterschiede zwischen der zuerst erstarrten Kristallart R und der Restschmelze U mit einem Borgehalt unterhalb $8,84\%$ B während

der weiteren Abkühlung infolge unzureichender Diffusion nicht vollständig ausgleichen.

Der Verlauf der Kristallisation im Konzentrationsbereich um 9% B wird durch die thermische Analyse nicht eindeutig festgelegt. Es ist nicht ausgeschlossen, daß die Verbindung Fe_4B_2 entgegen der oben vertretenen Ansicht unzersetzt schmilzt, jedoch dürfte die Konzentration eines etwaigen Eutektikums zwischen Fe_4B_2 und der nächstfolgenden Kristallart auf keinen Fall sehr weit von der ersteren Verbindung entfernt liegen. Wir haben uns jedoch aus den oben bereits erörterten, mit dem Auftreten des Eutektikums oberhalb 8,84% B zusammenhängenden Gründen entschlossen, der Annahme eines verdeckten Maximums den Vorzug zu geben. Die Konzentration der mit der höheren Kristallart *R* bei der peritektischen Temperatur im Gleichgewicht befindlichen Schmelze ist bei etwa 8,75% B, sehr dicht unterhalb der Zusammensetzung der Verbindung Fe_4B_2 angenommen.

Die Temperatur der A_3 -Umwandlung des Eisens wird durch Bor erhöht und erreicht bei dem sehr kleinen Gehalt von 0,15% B den Betrag von 915°. Sie hält sich bis 0,5% B unverändert bei dieser Temperatur, um mit höheren Gehalten in gleichem Maße anzusteigen, wie die A_4 -Umwandlung fällt. Wir schließen daraus, in gleicher Weise wie oben, daß das Bor eine Erhöhung von A_3 bewirkt und daß der Anstieg bei höheren Konzentrationen auf die gleichzeitig zunehmenden Gehalte an Silicium und Aluminium zurückzuführen ist. Wir haben dementsprechend die Temperatur der Umwandlung bei 915° angenommen.

Die Löslichkeit des Bors im γ -Eisen nimmt mit fallender Temperatur längs der Gleichgewichtslinie *LF* langsam ab; der Punkt *G* liegt bei etwa 0,10% B. Bei 915° wandelt sich der gesättigte Mischkristall *F* unter Reaktion mit der Verbindung Fe_4B_2 in den gesättigten α -Mischkristall *G* mit etwas höherem Borgehalt um. Wir vermuten, daß die Löslichkeit des Bors im α -Eisen nicht über 0,15% hinausgeht, da der Anstieg der A_3 -Umwandlung bereits bei kleinen Gehalten aufhört; die Punkte *F* und *G* liegen wahrscheinlich sehr dicht beieinander.

Die Temperatur der magnetischen Umwandlung wird innerhalb des Zustandsfeldes des homogenen α -Mischkristalls nicht merklich verändert. Sie bleibt auch im heterogenen Gebiet zunächst konstant; erst bei höheren Gehalten tritt eine gerade wahrnehmbare Senkung ein, die durch die zunehmenden Verunreinigungen des α -Mischkristalls erklärt werden kann.

Die Eisenlegierungen mit Gehalten oberhalb 9% B zeigen nach

Zahlentafel 1 neben dem thermischen Effekt der beginnenden Erstarrung sehr deutlich den der Reaktion:



entsprechenden Haltepunkt bei 1389° , dessen Zeitdauer mit steigenden Borgehalten abnimmt und der bei $14,4\%$ B gerade noch festgestellt werden kann. Der Temperaturabfall mit steigender Konzentration ist wieder auf die zunehmenden Verunreinigungen zurückzuführen; für das Idealdiagramm legen wir den bei $9,02\%$ B beobachteten ersten Effekt bei 1389° zugrunde.

Ferner tritt in den Legierungen oberhalb 9% B ein zweiter Haltepunkt auf, der erstmalig bei $11,0\%$ B und 1131° festgestellt wird. Dieser Haltepunkt ist bis $14,4\%$ mit steigender Stärke wahrnehmbar, wobei sich die Temperatur wiederum infolge der Verunreinigungen langsam hebt. Wir haben diesen Haltepunkt im idealisierten Diagramm bei 1131° gezeichnet und sprechen ihn als polymorphe Umwandlung der Kristallart O an. Von 15% B ab tritt eine Spaltung in zwei bei 1054° und 1182° liegende Effekte ein.

Die thermische Analyse reicht nicht aus, den Charakter der bei etwa 16% liegenden Kristallart sicherzustellen. Immerhin deutet das Verschwinden der Umwandlung bei 1389° mit einem Gehalt von $14,4\%$ B einerseits, das Auftreten eines neuen, vermutlich eutektischen Haltepunktes bei 1428° und $17,0\%$ B andererseits, darauf hin, daß diese Phase das Monoborid FeB mit einem theoretischen Gehalt von $16,2\%$ B sein könnte. Wir werden weiter unten mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse einen Beweis für diese Annahme erbringen.

Mikroskopische Untersuchung. Die thermischen Befunde wurden durch eine eingehende metallographische Untersuchung bestätigt. Eine Legierung mit $0,23\%$ B zeigt bereits größere Mengen von Eutektikum, die auch durch 3ständiges Glühen bei 1000° , abgesehen von einer geringen Einformung, nicht verändert werden. Die Löslichkeitsgrenze des γ -Mischkristalles liegt demnach bei der Temperatur des Eutektikums zweifellos erheblich unter $0,2\%$ B; wir haben sie bei $0,15\%$ angenommen. Mit steigendem Borgehalt nimmt die Menge des Eutektikums zu. Fig. 2 zeigt eine Legierung mit $1,2\%$ B.

Bei $3,9\%$ B tritt erstmalig eine neue Kristallart mit regelmäßig begrenzten Polyedern in der Grundmasse des sehr feinkörnigen Eutektikums auf. Die Konzentration des Eutektikums liegt danach zwischen $3,5$ und $3,9\%$ B; wir haben sie in Anlehnung an den Befund der thermischen Analyse zu $3,8\%$ angenommen. Nach dem Überschreiten des

Eutektikums nimmt die beim Ätzen nicht gefärbte, nach dem beim Anschleifen häufig beobachteten Ausbrechen offenbar sehr spröde neue Kristallart weiter zu, bis sie bei 8,00% B nahezu die gesamte Fläche umfaßt. Die von HANNESSEN vertretene Annahme einer Eisen-Borverbindung Fe_5B_2 mit 7,20% B ist danach weder mit unserem thermischen Befund noch mit den beobachteten Gefügen vereinbar.

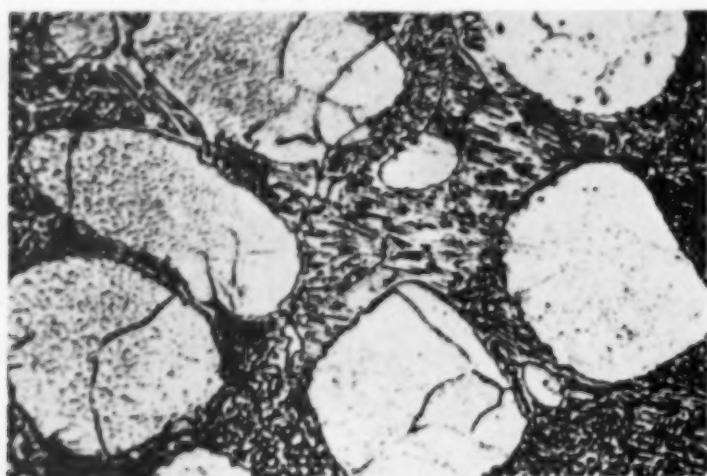


Fig. 2. 1,2 % B $\times 200$

Bei 9,70% B kommt zwischen den Kristalliten der den weitaus überwiegenden Teil des Gefüges einnehmenden Verbindung eine neue, deutlich unterschiedene Komponente vor. Die erste Verbindung des Zweistoffsystems Eisen-Bor ist danach in Übereinstimmung mit der thermischen Analyse zwischen 8 und 9,70% B festgestellt und

somit als Borid Fe_4B_2 mit 8,83% B wahrscheinlich gemacht.

In den höher borhaltigen Legierungen tritt der Anteil des beim Ätzen hell bleibenden Borides Fe_4B_2 sehr schnell hinter einer neuen, primär abgeschiedenen Kristallart zurück; bei einem Gehalt von 15,90% B ist dieses Borid nur noch in den Korngrenzen vorhanden. Die Annahme eines Borides FeB mit 16,23% B ist danach ohne Widerspruch mit dem Ergebnis der mikroskopischen Untersuchung möglich. Der Gefügeanteil des Borides FeB zeigt deutlich die Spuren einer Umwandlung oder Ausscheidung im kristallisierten Zustande, in Parallele zu den thermisch beobachteten Haltepunkten. Wir haben mit Rücksicht auf den schlechten Reinheitsgrad der höher legierten Proben darauf verzichtet, diese Erscheinung näher zu untersuchen.

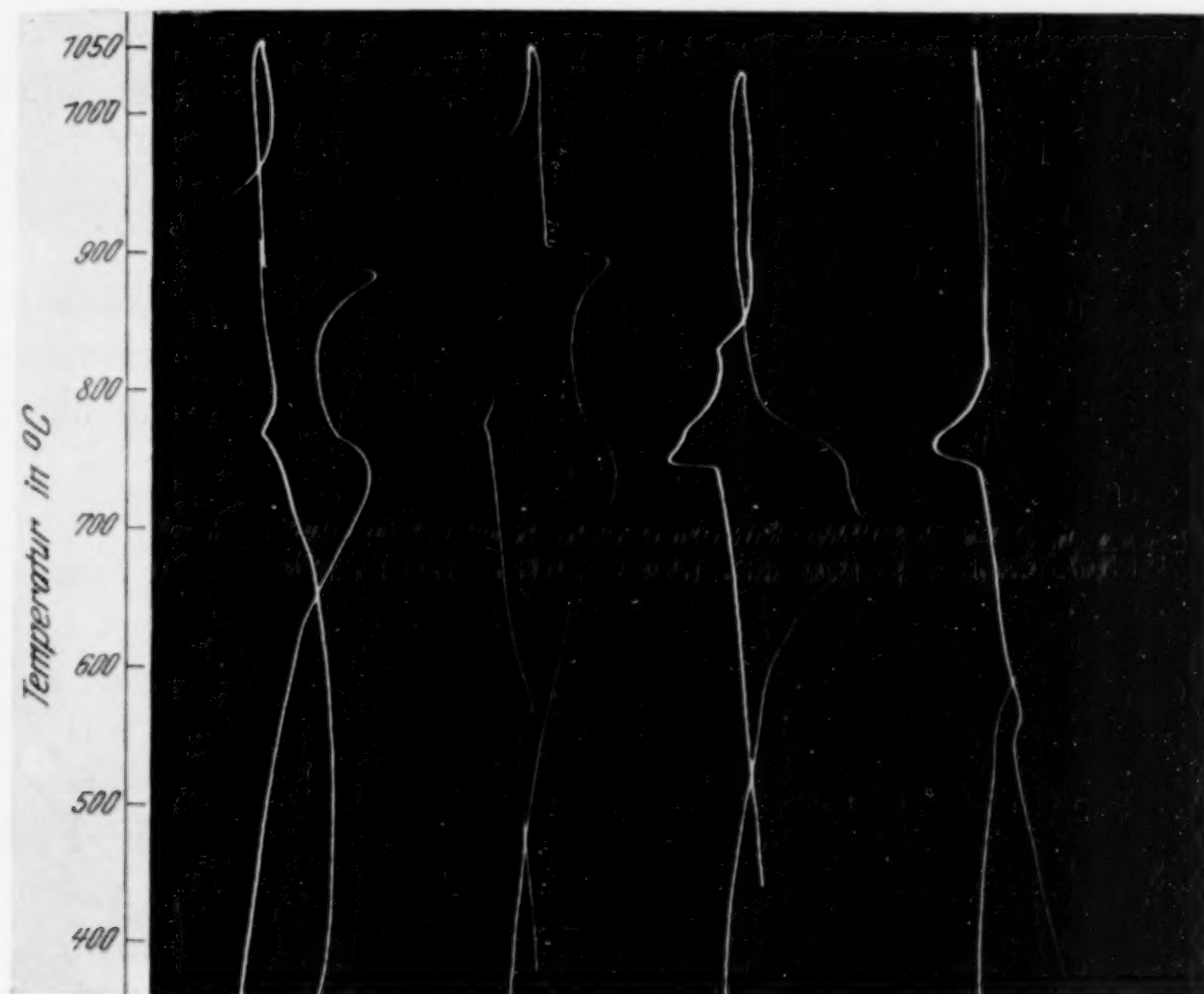
Einfluß des Kohlenstoffs. Das im vorstehenden entwickelte Gleichgewichtsdiagramm Eisen-Bor weicht von den früheren am stärksten bei niedrigen Borgehalten ab; vor allem besteht ein grundlegender Unterschied darin, daß wir keinerlei Spuren der mit fallender Temperatur zunehmenden Löslichkeit des Bors im γ -Eisen finden konnten. Wir haben bereits eingangs die Vermutung ausgesprochen, daß diese Abweichungen auf Verunreinigungen der Schmelzen, vor allem an Kohlenstoff, zurückgeführt werden müßten.

In Zahlentafel 2 sind einige Schmelzen mitgeteilt, die im Tammanofen unter Verwendung von Magnesiumrohren hergestellt wurden,

Zahlentafel 2
Thermische Umwandlungen; Kohlenstoffreihe

Schmelze Nr.	Analyse			Ac ₁ °C	Ar ₁ °C	Ac ₂ °C	Ar ₂ °C	Ac ₃ °C	Ar ₃ °C
	B %	Si %	C %						
16	1,43	0,30	0,39	748	705	769	768	832	744
17	1,00	0,04	0,66	752	707	—	—	—	—
18	0,56	0,04	0,32	748	705	772	768	830	768

ohne daß ein Schutztiegel aus Pythagorasmasse zur Anwendung kam. Nach der angegebenen Analyse bewirkt die unvermeidliche Kohlenoxydatmosphäre des Ofens trotz Einleitens von Wasserstoff infolge der Gasdurchlässigkeit der Magnesiumrohre eine so starke Aufkohlung,



← → Temperaturdifferenz

Elektrolyteisen	2,68% B	0,56% B	1,00% B
	0,01% C	0,32% C	0,66% C
	Sp. Si	0,04% Si	0,04% Si

Fig. 3. Differenz-Temperaturkurven (Kohlenstoffreihe)

daß die Umwandlungspunkte in erster Linie durch den Kohlenstoffgehalt bestimmt werden. Zur Verdeutlichung der thermischen Effekte dieser Legierungen sind in Fig. 3 zwei ihrer Differenz-Temperaturkurven denen von Elektrolyteisen und einer reinen Eisen-Borlegierung

gegenübergestellt. Während die reinen Proben in Übereinstimmung mit dem oben behandelten Ergebnis der Zeittemperaturkurven die A_2 -Umwandlung bei merklich konstanter Temperatur und einen mit dem Borgehalt steigenden A_3 -Punkt von abnehmender Intensität zeigen, ist auf den Kurven der kohlenstoffhaltigen Legierungen der Einfluß des Bors vollkommen hinter dem des Kohlenstoffs zurückgetreten; die Haltepunkte dieser Legierungen ordnen sich zwanglos in das Eisen-Kohlenstoffdiagramm ein. Damit wird der Widerspruch gegenüber den früheren Beobachtungen von HANNESSEN befriedigend erklärt; während z. B. HANNESSEN bei Legierungen von 0,375 bis 6,5% B eine Umwandlung bei der mittleren Temperatur von 713° fand, zeigt unsere Legierung mit 0,56% B entsprechend ihrem Kohlenstoffgehalt von 0,32% einen deutlichen Perlitteffekt bei 704° . Wir glauben aus diesem Befund schließen zu dürfen, daß die Umwandlungslinie bei 713° im Diagramm von HANNESSEN auf einen Kohlenstoff seiner Schmelzen zurückgeführt werden muß und im Gleichgewichtsdiagramm der reinen Eisen-Borlegierungen nicht vorhanden ist.

Eine weitere Bestätigung unserer Auffassung über den von HANNESSEN vernachlässigten Einfluß des Kohlenstoffs erblicken wir in dessen Ausführungen über den Borperlit.¹⁾ Nach HANNESSEN soll der γ -Mischkristall des Eutektikums mit 0,25% B bei der Abkühlung aus dem umgebenden Eutektikum Bor aufnehmen, bis er bei 713° etwa 0,8% B enthält. Da nicht zu erwarten ist, daß die Diffusionsgeschwindigkeit des Bors aus der Verbindung zur Einstellung des Gleichgewichts hinreicht, müßten die γ -Mischkristalle in den Legierungen mit mehr als 0,25% B ungesättigt sein. Infolgedessen sollte ihr Borgehalt nicht zur Bildung eines reinen Eutektoides aus dem eisenreichen α -Mischkristall und der Verbindung Fe_4B_2 hinreichen, so daß nach vollzogener Spaltung nur ein Teil der ursprünglichen γ -Felder von einem perlitischen Gefügebestandteil eingenommen werden könnte. In der Tat fand HANNESSEN, daß die Legierungen von 0,25 bis 1% B in den primären Kristalliten einen geringeren Anteil eines perlitähnlichen Strukturelementes enthielten, als bei vollständiger Sättigung erwartet werden müßte. HANNESSEN nannte dieses Borperlit. Die Ausbildungsform des Borperlites wird durch das Gefügebild einer Legierung mit 0,79% B und 0,26% C, Fig. 4, veranschaulicht; man erkennt deutlich, daß sich im Korninnern der γ -Mischkristalle ein perlitähnlicher Bestandteil gebildet hat, während in den Korn-

¹⁾ G. HANNESSEN, Z. anorg. Chem. 89 (1915), 272.

grenzen das von den reinen Eisen-Borlegierungen bekannte Eutektikum vorhanden ist. Fig. 5 zeigt die gleiche Legierung nach einstündigem Glühen bei 950° und nachfolgendem Abschrecken in Eiswasser. Der perlitische Bestandteil innerhalb der α -Mischkristalle ist vollständig verschwunden; während diese gleichzeitig das kennzeichnende martensitische Gefüge untereutektoider Kohlenstoffstähle angenommen haben. Das Eutektikum in den Korngrenzen ist dagegen unverändert erhalten geblieben. In Verbindung mit der Tatsache, daß

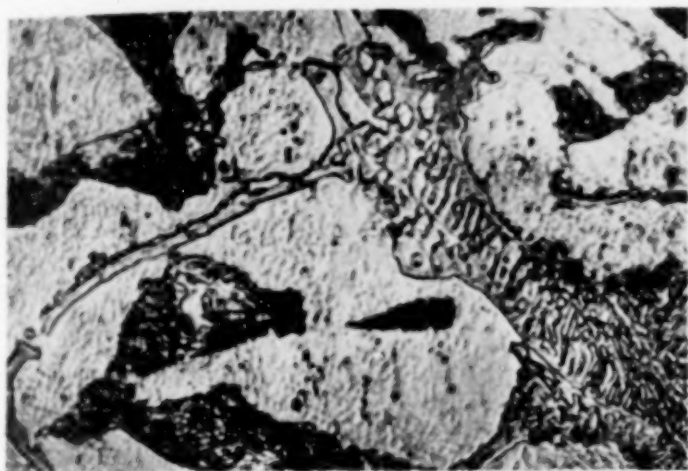


Fig. 4. 0,79 % B; 0,26 % C. Langsam abgekühlt $\times 500$

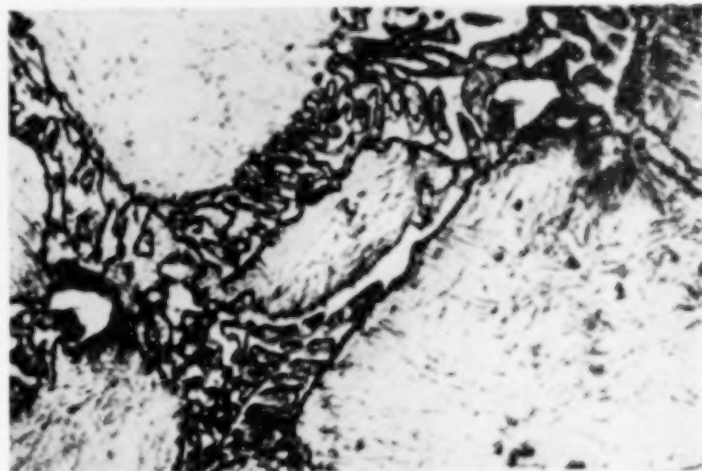


Fig. 5. Wie Fig. 4, 1 Std. bei 950° geglüht, in Eiswasser abgeschreckt $\times 500$

das Auftreten des Perlitgefüges stets mit dem gleichzeitigen Erscheinen eines Perlitpunktes auf der Abkühlungskurve verbunden ist, kann damit die eingangs ausgesprochene Vermutung über den fälschenden Einfluß des Kohlenstoffs als nachgewiesen gelten. In den ternären Eisen-Bor-Kohlenstofflegierungen mit niedrigen Bor- und Kohlenstoffgehalten geht das Bor entsprechend seiner sehr niedrigen Löslichkeit überwiegend in das Eutektikum und beeinflusst daher die Umwandlungen des Eisens nur sehr wenig, während der Kohlenstoff mit dem nahezu borfreien Eisen über die Zwischenform einer festen Lösung im γ -Eisen das gewöhnliche Eutektoid Perlit reiner Kohlenstoffstähle bildet.

Einfluß von Silicium und Aluminium. Infolge der hohen Sauerstoffaffinität des Bors verläuft die Reaktion:



sehr leicht. So ergab z. B. eine Einwage von 17 g Elektrolyteisen und 3 g Bor „Kahlbaum“ nach dem Einschmelzen in einem Hartporzellantiegel der Freiburger Manufaktur einen Regulus mit 4,64% Si und Spuren Aluminium, während gleichzeitig das Schmelzrohr stark angegriffen war. Danach muß angenommen werden, daß die den Arbeiten

VON HANNESSEN wie auch von TSCHISCHEWSKY und HERDT zugrunde liegenden, durchweg in Hartporzellantiegeln erschmolzenen Legierungen beträchtliche Gehalte an Silicium aufgewiesen haben, deren Einfluß auf die abgeleiteten Gleichgewichtsdiagramme zunächst nicht übersehen werden kann.

In Zahlentafel 3 sind die Ergebnisse der thermischen Analyse einiger in Porzellanrohren erschmolzener Legierungen mitgeteilt.

Zahlentafel 3
Thermische Umwandlungen; Siliciumreihe.

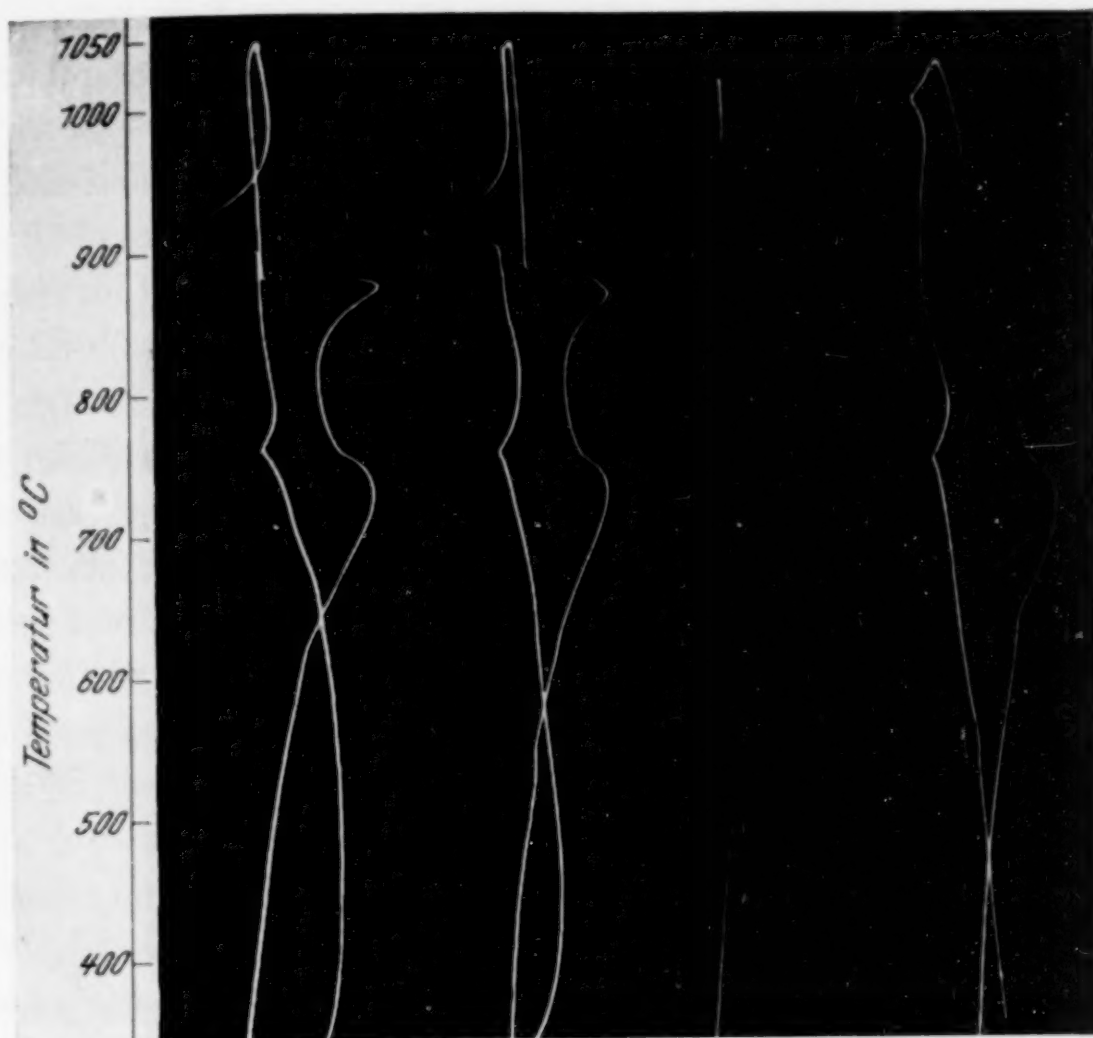
Schmelze Nr.	Analyse			1. Halte- punkt ° C	2. Halte- punkt ° C	Eutekt. Halte- punkt ° C	Ar ₃ ° C	Ar ₃ ° C	Ar ₂ ° C	Ar ₂ ° C
	B %	Si %	C %							
9	0,07	0,18	0,03	1515	1400					
1	0,09	0,20	0,01	1520	1390		914	894	768	766
3	0,36	0,36	0,08	1490	1345	1175				
10	0,40	0,25	0,09	1490	—	1180				
8	0,82	0,35	0,01	1457	1346	1185	935	908	773	766
11	0,90	0,56	0,01	1451	1340	1186				
12	1,49	0,50	0,05	1390	—	1183				
14	1,60	0,96	0,01	1381	—	1183	966	955	763	762

Es wurden Zeit-Temperatur- und Differenz-Temperaturkurven aufgenommen; einige kennzeichnende Beispiele der letzteren sind in Fig. 6 wiedergegeben. Die chemische Analyse bestätigt zunächst die soeben ausgesprochene Befürchtung; mit steigendem Borgehalt nehmen gleichzeitig auch die Beimengungen an Silicium weit über ein zu vernachlässigendes Maß hinaus zu. Der Befund der thermischen Analyse ist damit in Übereinstimmung; nach Fig. 6 rückt die A₃-Umwandlung mit zunehmendem Siliciumgehalt deutlich zu höheren Temperaturen. Die in das Zustandsdiagramm der Eisen-Siliciumlegierungen nach F. WEVER und P. GIANI¹⁾ eingetragenen Werte schließen sich diesem ohne wesentliche Abweichungen an. Danach scheint der bei Erörterung des Einflusses von Kohlenstoff abgeleitete Schluß sinngemäß verändert auch für das Silicium Gültigkeit zu haben, daß in den ternären Eisen-Bor-Siliciumlegierungen das Bor überwiegend in das Eutektikum geht und daher die Umwandlungen des Eisens nur wenig beeinflußt, während das Silicium mit dem Eisen einen Mischkristall bildet, dessen Verhalten nicht von dem reiner Eisen-Siliciumlegierungen abweicht. Diese Auffassung wird durch das in Fig. 7 wiedergegebene Gefügebild einer Legierung mit 1,6% B und 0,96% Si

¹⁾ F. WEVER u. P. GIANI, Mitt. K.-W.-Inst. Eisenforsch. 7 (1925), 59.

bestätigt, in dem die α -Siliciummischkristalle von Zonen des Eisen-Bor-Eutektikums umgeben sind.

Der beträchtliche Aluminiumgehalt des für die Herstellung der Schmelzen benutzten Bors und Ferrobors gab weiter Veranlassung,



	← → Temperaturdifferenz		
Elektrolyteisen	0,09% B	0,82% B	1,60% B
	0,01% C	0,01% C	0,01% C
	0,20% Si	0,35% Si	0,96% Si

Fig. 6. Differenz-Temperaturkurven (Siliciumreihe)

auch den Einfluß dieses Elementes auf die Gleichgewichtsbedingungen der Eisen-Borlegierungen einer Untersuchung zu unterziehen. Wir bemerken an dieser Stelle lediglich, daß das Aluminium ebenso wie das Silicium die polymorphen Umwandlungen A_3 und A_4 des Eisens einander nähert, wobei 1% Al in seiner Wirkung etwa 1,8% Si gleichkommt. Das Verhalten des Aluminiums in den ternären Eisen-

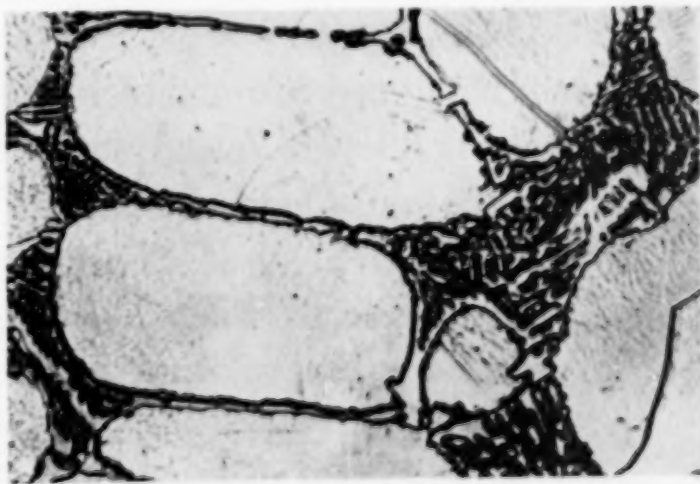


Fig. 7. 1,6% B; 0,96% Si. $\times 200$

Bor-Aluminiumlegierungen entspricht ebenfalls dem des Siliciums; bei den in Frage kommenden niedrigen Gehalten beider Elemente trennen sich diese wieder nach Eutektikum und primärem Mischkristall, so daß ihre beiderseitigen Einflüsse merklich unabhängig nebeneinander herlaufen. Es erübrigt sich, diese Feststellung noch durch Wiedergabe von Abkühlungskurven oder Gefügebildern zu belegen.

Wir lassen offen, wieweit die nach dem Vorstehenden sicherlich nicht unbedenklichen Gehalte an Silicium und Aluminium als Ursache für die Abweichungen unserer Ergebnisse von denen der früheren Arbeiten angesprochen werden müssen. Wir halten es jedenfalls nach den vorstehenden Ausführungen für sicher, daß die von uns beobachtete, mit der Phasenregel unvereinbare Temperaturabhängigkeit der A_3 - und A_4 -Umwandlung auf die Verunreinigungen an diesen beiden Elementen zurückgeführt werden kann und daher bei der Aufstellung eines idealisierten Diagramms ausgeschaltet werden darf. Das auf diesem Wege erhaltene Idealdiagramm wird sich vielleicht bei weiterer Verbesserung der Arbeitsbedingungen noch in einzelnen Teilen geringfügig verschieben, es dürfte jedoch in allen wesentlichen Punkten den tatsächlichen Verhältnissen nahekommen.

Röntgen-Strukturanalyse. Zur weiteren Klärung der Konstitution der Eisen-Borlegierungen im Konzentrationsbereich bis 16% B wurde eine Röntgen-Strukturanalyse durchgeführt, für die sich aus dem Vorstehenden folgende Aufgaben ableiteten: Nachprüfung der Frage nach der etwaigen Löslichkeit des Bors in Eisen, Strukturbestimmung der in dem genannten Bereich auftretenden Komponenten als Unterlage für die Deutung der bei der thermischen Analyse beobachteten Erscheinungen sowie als Ergänzung der mikroskopischen Gefügeuntersuchung.

Zur Erledigung der ersteren Aufgabe wurde eine Präzisionsgitterbestimmung nach dem Verfahren von DEBYE-SCHERRER an Elektrolyteisen und Eisen-Borlegierungen mit 0,06 und 0,20% B in zwei verschiedenen Behandlungszuständen vorgenommen. Die langsam abgekühlten Legierungen liefern dabei Parameterwerte, die innerhalb der Grenzen der Genauigkeit als gleich angesehen werden können; die Abweichungen gegenüber Elektrolyteisen liegen ebenfalls in den Grenzen der Beobachtungsgenauigkeit und dürfen vielleicht als geringfügige Neigung des Bors zu einer Verkleinerung des Gitterparameters gedeutet werden. Von den beiden abgeschreckten Eisen-Borlegierungen zeigt die Probe mit 0,06% B einen unveränderten Gitterpara-

meter; dieser Befund ist in Übereinstimmung mit der Auffassung, daß die Löslichkeitsgrenze nahe bei 0,06% B liegt, die Legierung mit hin keine merkliche Veränderung des Borgehaltes im Mischkristall durch die vorgenommene Wärmebehandlung erfahren kann. Dagegen liefert die abgeschreckte Legierung mit 0,20% B einen deutlich kleineren Wert.

Über den Atomradius des Bors ist nichts bekannt, da die Struktur des elementaren Bors bisher nicht bestimmt wurde. Aus der nahen Verwandtschaft zum Kohlenstoff und der Ähnlichkeit der Atomvolumen wird jedoch geschlossen werden dürfen, daß das Boratom eine Raumbeanspruchung besitzt, die nicht erheblich von der des Kohlenstoffs abweicht. Die beobachtete Verkleinerung des Parameters bei der abgeschreckten Legierung kann danach nur so gedeutet werden, daß die Löslichkeit des Bors im Eisen mit steigender Temperatur zunimmt, und daß der Mischkristall α -Eisen-Bor im Gegensatz zum Mischkristall γ -Eisen-Kohlenstoff als echte Lösung aufzufassen ist, bei der die gelösten Atome an die Stelle von Eisenatomen in das α -Gitter eintreten.

Zur weiteren Ergänzung dieses Befundes wurden Debye-Scherreraufnahmen von zwei untereutektischen Legierungen mit 0,20 und 3,5% B sowie von zwei übereutektischen Legierungen mit 6,0 und 9,02% B angefertigt, von denen die letzte in Fig. 8 wiedergegeben ist; die Auswertung der Aufnahme für 6,0% B findet sich in Zahlentafel 4.

Die Debye-Scherreraufnahme der Eisen-Borlegierung mit 0,20% B zeigt noch ausschließlich die Interferenzlinien eines kubisch-raumzentrierten Gitters; dagegen läßt die Aufnahme der nächst höher legierten untereutektischen Probe mit 3,5% B erstmalig neben den Linien des eisenreichen Mischkristalls schwache Interferenzen einer zweiten Komponente erkennen. Die Debye-Scherreraufnahme der übereutektischen Legierung mit 6,0% B zeigt immer noch die Interferenzlinien des Eisenmischkristalls, Zahlentafel 4, deren Intensität jedoch so weit abgenommen hat, daß die schwächeren K_{β} -Linien nicht mehr nachweisbar sind. Daneben treten



Fig. 8.
9,02 % B

Zahlentafel 4

Aufnahme 544; 6,0% B.

 $R = 27,97 \text{ mm}$, $q = 0,75 \text{ mm}$, K-Strahlung Fe. $\bar{a}_M\text{-Kr.} = 2,853 \times 10^{-8} \text{ cm} \pm 0,004$.

Nr.	Intensität	Linienabstand			ϑ °	Fe-Mischkristall			Fe ₄ B ₂		
		$2 r_0$ mm	Korr. mm	$2 r_{\text{korr.}}$ mm		$\sin \vartheta$	$h k l$	a $\times 10^{-8} \text{ cm}$	$\sin \vartheta$	$\sin^2 \vartheta$	$h k l$
1	s.	31,94	1,38	30,56	15,65				0,2679	0,0727	110
2	s. s.	40,85	1,30	39,55	20,26				0,3463	0,1199	200
3	s. m.	45,00	1,26	43,74	22,40				0,3811	0,1452	200
4	s. s.	49,21	1,22	47,99	24,58				0,4159	0,1730	002
5	m.	51,92	1,20	50,72	25,98				0,4381	0,1919	121
6	s. m.	54,44	1,17	53,27	27,28				0,4584	0,2101	002
7	m.	57,04	1,14	55,90	28,63	0,4792	011	2,854			
8	s. st.	57,59	1,13	56,46	28,92				0,4826	0,2329	121
9	m. d.	64,36	1,07	63,29	32,42				0,5361	0,2874	112 220
10	m.	72,41	0,96	71,45	36,59				0,5961	0,3555	202
11	m.	73,18	0,95	72,23	36,99				0,6017	0,3620	130
12	s.	84,18	0,80	83,38	42,71	0,6783	002	2,851			
13	s. d.	88,78	0,74	88,04	45,09				0,7082	0,5015	222 013
14	s. s.	92,90	0,68	92,22	47,23				0,7341	0,5389	123 330
15	s. s.	94,52	0,66	93,86	48,07				0,7439	0,5531	141
16	m. d.	97,19	0,63	96,56	49,46				0,7599	0,5774	132 040
17	st.	105,93	0,51	105,42	53,99				0,8089	0,6543	123 330
18	m. st.	107,77	0,50	107,27	54,94				0,8186	0,6701	141
19	m. st.	110,04	0,46	109,58	56,12	0,8302	112	2,853			
20	s. s.	112,45	0,43	112,02	57,37				0,8422	0,7093	332
21	s. s.	114,45	0,41	114,04	58,41				0,8518	0,7256	240
22	m. st. d.	122,84	0,32	122,52	62,75				0,8891	0,7905	042 033
23	s.	129,66	0,25	129,41	66,28				0,9155	0,8381	004
24	st.	133,18	0,21	132,97	68,10				0,9279	0,8610	332
25	s. st. d.	143,40	0,13	143,27	73,38	0,9582	022	2,854	0,9258	0,9181	114

eine Reihe von weiteren Interferenzen auf, deren stärkste mit den erstmalig bei 3,5 % B beobachteten neuen Linien zusammenfallen. Auf dem Röntgendiagramm der Eisen-Borlegierung mit 9,0% B, Fig. 8, sind die Interferenzlinien des Mischkristalles endlich vollständig verschwunden und die Linien der zweiten, bereits bei 3,5 und 6,0% B beobachteten Kristallart nur noch allein vorhanden. Die Lage dieser Linien ist innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit gleichgeblieben. Damit ist zunächst sichergestellt, daß in dem untersuchten Konzentrationsbereich bis 9% B bei Raumtemperatur nur zwei verschiedene Kristallarten auftreten, der eisenreiche α -Mischkristall mit einem maximalen Borgehalt von etwa 0,05% auf der Eisenseite, sowie eine zweite Kristallart mit etwa 9,0% B auf der

Borseite, die in Anlehnung an das Ergebnis der thermischen und mikroskopischen Untersuchung als das Borid Fe_4B_2 angesprochen werden muß. Aus der Unveränderlichkeit der Beugungswinkel für das Eisenborid in dem untersuchten Konzentrationsbereich kann weiter geschlossen werden, daß dieses kein merkliches Lösungsvermögen für Eisen besitzt.

Die Röntgenaufnahmen der Legierungen mit höheren Borgehalten zeigen zunächst noch ausschließlich die beim reinen Eisenborid beobachteten Linien, deren Intensitätsverhältnis und $\sin^2 \vartheta$ -Werte in den Fehlergrenzen des Verfahrens gleichbleiben. Damit ist ein Kriterium gegenseitiger Löslichkeit, Änderung des Gitterparameters mit der Zusammensetzung, als fehlend nachgewiesen, so daß in Verbindung mit dem Befund der thermischen und mikroskopischen Untersuchung als wahrscheinlich gemacht gelten darf, daß das Borid Fe_4B_2 kein Lösungsvermögen für Bor hat und im Gleichgewichtsdiagramm unmittelbar an Fe_4B_2 ein Zustandsfeld heterogener Legierungen anschließt.

In dem Debye-Scherrerdiagramm einer Probe mit 14,4% B können die stärksten Interferenzlinien des Borides Fe_4B_2 noch eben mit Sicherheit ausgemacht werden; daneben sind eine große Anzahl von neuen Linien der nächsthöheren Komponente erschienen. Die letzte Aufnahme einer Legierung mit 15,9% B, Fig. 9, weist dagegen allein noch die Interferenzlinien der neuen Kristallart auf, die damit dem stöchiometrischen Verhältnis FeB mit 16,2% B nahekommt. Die $\sin^2 \vartheta$ -Werte sind wieder nicht gegen die vorige Aufnahme verschoben, so daß in gleicher Weise wie oben wahrscheinlich gemacht ist, daß das Borid FeB kein überschüssiges Eisen lösen kann.

Die Struktur des Eisenborides Fe_4B_2 . Für die vollständige Strukturanalyse des Eisenborides Fe_4B_2 standen zunächst nur die besprochenen Debye-Scherrerdiagramme zur Verfügung. Die $\sin^2 \vartheta$ -Werte dieser Aufnahmen, Zahlentafel 4, wurden daher nach Ausschaltung der möglichen K_β -Linien einer versuchsweisen Bestimmung der quadratischen Form mit Hilfe des



Fig. 9
15,9 % B

Rechenverfahrens von C. RUNGE¹⁾ zugrunde gelegt, die zu der Lösung

$$\sin^2 \vartheta = 0,036_3 (h^2 + k^2) + 0,052_5 l^2$$

führte. Die Kantenlängen des tetragonalen Elementarbereiches folgen daraus zu

$$\begin{aligned} a &= 5,078 \text{ \AA} \pm 0,005, \\ &= 4,223 \text{ \AA} \pm 0,005. \end{aligned}$$

Später aufgenommene Drehdiagramme von nadeligen Einkristallen bestätigen diese Lösung.

Zur Bestimmung der Anzahl der Moleküle Fe_2B in der Basis wurde das Volumen der Elementarzelle aus den Kantenlängen zu

$$V = 110 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$$

berechnet und in Ergänzung hierzu die Dichte einer gepulverten Probe mit dem Pyknometer zu 7,24 bestimmt. Das Molekularvolumen folgt hieraus zu

$$v = \frac{(2 \cdot 55,84 \cdot 10,82) \cdot 1,650 \cdot 10^{-24}}{7,24} = 28 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3,$$

und die Anzahl der Moleküle in der Zelle zu

$$n = \frac{110}{28} \sim 4.$$

Eine eingehende Diskussion der Intensitäten, die hier nicht behandelt werden kann, ergibt weiter, daß das Eisenborid Fe_4B_2 in der tetragonal-skalenoedrischen Raumgruppe V_d^{11} kristallisiert. Die Eisenatome nehmen eine achtzählige Punktlage mit zwei Freiheitsgraden auf den Spiegelebenen $(110)_0$ und $(\bar{1}\bar{1}0)_0$ ein, ihre Koordinaten sind

$$\begin{aligned} &[[m, m, p]] [[m, \bar{m}, p]] [[\bar{m}, \bar{m}, p]] [[\bar{m}, m, \bar{p}]] \\ &[[m + \frac{1}{2}, m + \frac{1}{2}, p + \frac{1}{2}]] [[m + \frac{1}{2}, \bar{m} + \frac{1}{2}, p + \frac{1}{2}]] \\ &[[\bar{m} + \frac{1}{2}, \bar{m} + \frac{1}{2}, p + \frac{1}{2}]] [[\bar{m} + \frac{1}{2}, m + \frac{1}{2}, \bar{p} + \frac{1}{2}]] \end{aligned}$$

Für die Unterbringung der Boratome kommen wahlweise zwei vierzählige Punktlagen ohne Freiheitsgrad, eine vierzählige Punktlage mit einem Freiheitsgrad auf $(001)_{00}$ und $(001)_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}$, sowie schließlich im Falle eines Borides Fe_4B_2 mit zwei strukturell verschiedenen Boratomen die beiden zweizähligen Punktlagen der Raumgruppe V_d^{11} mit den Koordinaten:

¹⁾ C. RUNGE, Phys. Ztschr. 18 (1917), 509.

$$[[0\ 0\ 0]] \left[\left[\frac{1}{2} \right] \left[\frac{1}{2} \right] \left[\frac{1}{2} \right] \right]$$

$$[[0\ 0\ \frac{1}{2}]] \left[\frac{1}{2} \right] \left[\frac{1}{2} \right] [0]$$

in Frage.

Die zahlenmäßige Berechnung der Parameter m und p für die Punktlage der Eisenatome läßt sich im vorliegenden Falle mit verhältnismäßiger Sicherheit durchführen, weil einige günstig liegende Interferenzlinien $kh0$ die separierte Bestimmung von m gestatten; unter Berücksichtigung des so erhaltenen Wertes läßt sich dann auch p in enge Grenzen einschließen. Diese Rechnung, auf die ebenfalls nicht eingegangen werden kann, liefert für die Eisenatome sehr genau die rationalen Koordinatenwerte

$$\begin{aligned} & \left[\frac{1}{6} \right] \left[\frac{1}{6} \right] \left[\frac{2}{10} \right] \left[\frac{1}{6} \right] \left[\frac{5}{6} \right] \left[\frac{8}{10} \right] \left[\frac{5}{6} \right] \left[\frac{5}{6} \right] \left[\frac{2}{10} \right] \left[\frac{5}{6} \right] \left[\frac{1}{6} \right] \left[\frac{8}{10} \right] \\ & \left[\frac{4}{6} \right] \left[\frac{4}{6} \right] \left[\frac{7}{10} \right] \left[\frac{4}{6} \right] \left[\frac{2}{6} \right] \left[\frac{3}{10} \right] \left[\frac{2}{6} \right] \left[\frac{2}{6} \right] \left[\frac{7}{10} \right] \left[\frac{2}{6} \right] \left[\frac{4}{6} \right] \left[\frac{3}{10} \right], \end{aligned}$$

und für die beiden zweizähligen Punktlagen des Bors die Koordinaten

$$[[0\ 0\ 0]] \left[\left[\frac{1}{2} \right] \left[\frac{1}{2} \right] \left[\frac{1}{2} \right] \right]$$

$$\left[\frac{1}{2} \right] \left[\frac{1}{2} \right] [0] \left[[0\ 0\ \frac{1}{2}] \right].$$

Damit ist zugleich angenommen, daß dem Borid die Formel Fe_4B_2 zukommt, mit zwei strukturell und chemisch ungleichwertigen Bor-

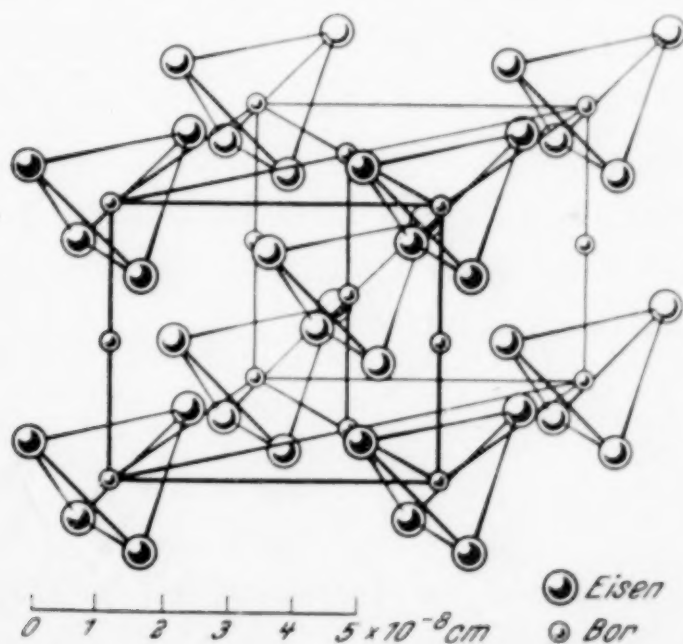


Fig. 10. Das Raumgitter der Eisenboride Fe_4B_2

atomen im Molekül. Eine Ansicht des Raumgitters ist in Fig. 10 wiedergegeben. Danach ordnen sich die Eisenatome nach Tetraedern

mit den Ecken und der Raummitte des Elementarparallelepipedes als Schwerpunkten an. Aus den oben abgeleiteten Abmessungen der Zellen folgen die absoluten Parameterwerte zu

$$\begin{aligned} m &= \frac{1}{6} \cdot 5,078 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \pm 0,02, \\ &= 0,84_6 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \pm 0,02; \\ p &= \frac{2}{10} \cdot 4,223 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \pm 0,03, \\ &= 0,84_5 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \pm 0,03. \end{aligned}$$

Diese sind weit innerhalb der Genauigkeit der Parameterbestimmung einander gleich, die Tetraeder der Eisenatome sind streng regulär mit einem Atomabstand

$$2R_1 = 2 \cdot 0,845_5 \cdot \sqrt{2} = 2,39_2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}.$$

Die Boratome finden sich jeweils im Schwerpunkt der Tetraeder und auf den Mitten der *c*-Achsen.

Zusammenfassung

Das Gleichgewichtsdiagramm Eisen-Bor wird auf Grund thermischer, mikroskopischer und röntgenographischer Untersuchungen neu entworfen; es gehört der Gruppe von Zweistoffsystemen des Eisens mit verengertem Existenzbereich der γ -Phase an, bei denen es infolge unzureichender Löslichkeit nicht zur Bildung eines geschlossenen γ -Feldes kommt. Die Abweichungen gegenüber früheren Bearbeitern werden durch den Einfluß von Verunreinigungen, besonders Kohlenstoff, Silicium und Aluminium erklärt.

Der Mischkristall α -Eisen-Bor ist nach dem Muster gewöhnlicher Atomsstitution gebildet.

Für das eisenreichste Borid Fe_4B_2 wird eine vollständige Strukturanalyse durchgeführt. Dieses gehört der tetragonal-skalenoedrischen Raumgruppe V_d^{11} mit zwei Molekülen Fe_4B_2 in der Basis an; die Eisenatome nehmen eine achtzählige Punktlage mit zwei Freiheitsgraden ein, deren Parameter zu

$$m = \frac{1}{6}$$

und

$$p = \frac{2}{10}$$

berechnet werden. Für die Boratome werden zweizählige Punktlagen ohne Freiheitsgrade wahrscheinlich gemacht.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für Unterstützung der Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

Düsseldorf, Kaiser-Wilhelm-Institut für Eisenforschung, Juli 1930.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Juli 1930.